ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕФТЕХИМИЯ В УГНТУ

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ БАШКОРТОСТАН
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕФТЕХИМИЯ В УГНТУ

ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сборник научных трудов

Под общей редакцией
академика АН РБ Р. Н. Бахтизина

Уфа
Гилем
2018

УДК 665.71
ББК 35.514
О 64

Издание осуществлено при содействии Фонда поддержки научных исследований АН РБ и софинансировании Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Рецензенты:
И. М. Борисов, доктор химических наук, профессор,
Е. А. Удалова, доктор технических наук, профессор

О 64 **Органический синтез и нефтехимия в УГНТУ.** Итоги и перспективы: сборник научных трудов / под общ. ред. академика АН РБ Р. Н. Бахтизина. – Уфа : Башк. энцикл., 2018. – 380 с.
ISBN 978-5-88185-419-5

Обобщены и систематизированы основные направления развития органического синтеза и нефтехимии в УГНТУ. Рассматриваются различные аспекты применения технологий, реактивов, сорбентов, катализаторов, реагентов в отечественном ТЭК.

Книга предназначена для студентов и аспирантов нефтегазовых вузов, специалистов отечественного ТЭК.

УДК 665.71
ББК 35.514

ISBN 978-5-88185-419-5

© Коллектив авторов, 2018
© «Башкирская энциклопедия», 2018

Посвящается 70-летию со дня образования УГНТУ
и 100-летию со дня образования Республики Башкортостан

От научного редактора

В 2018 году исполняется 70 лет со дня создания Уфимского нефтяного института – с 1993 года – Уфимского государственного нефтяного технического университета (УГНТУ).

В настоящее время УГНТУ является опорным вузом РФ с глубокими, прочными традициями подготовки высококвалифицированных специалистов и осуществлением фундаментальных и прикладных научных исследований.

Органический синтез и нефтехимия широко представлены в УГНТУ, и ряд кафедр технологического факультета и филиалов университета в городах Салават и Стерлитамак активно участвует в решении актуальных проблем топливно-энергетического комплекса. Настоящая книга включает обзорную научно-техническую информацию, полученную в последние годы главным образом учеными и специалистами УГНТУ.

Подробно обсуждаются итоги изучения и перспективы применения соединений класса циклических ацеталей, которые выполнены научной школой академика АН РБ Д. Л. Рахманкулова. Анализ современного состояния химии и технологии ингибиторов коррозии представлены в обзорах Д. Е. Бугая, А. И. Габитова и др. Новые продукты и материалы с заранее заданными свойствами описаны в разделах Э. М. Мовсумзаде с сотрудниками. Возможности био- и металлокомплексного катализа раскрываются в обзоре В. В. Зорина. Использование твердофазных реагентов в тест-методах анализа жидких сред описаны в разделе академика РАН А. Г. Дедова с сотрудниками. Обзоры А. Ф. Ахметова, Э. Г. Теляшева и других посвящены состоянию нефтегазопереработки. Содержание ряда разделов отражает современные достижения в области органического синтеза и нефтехимии (В. В. Докичев, Р. В. Кунакова, Р. Р. Даминев, А. К. Мазитова, Ю. И. Пузин, Р. М. Султанова, С. Ю. Шавшукова и др.)

В целом, содержание книги позволяет получить достаточно полное и подробное представление о тенденциях и путях развития нефтехимии и органического синтеза.

Научный редактор
академик АН РБ,
профессор **Р.Н. Бахтизин**

ТВЕРДОФАЗНЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ В ТЕСТ-МЕТОДАХ АНАЛИЗА ЖИДКИХ СРЕД

А.Г. Дедов, Д.Ю. Марченко, Е.А. Иванова, Д.А. Санджиева
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Необходимость быстрого получения надежных результатов на месте отбора пробы диктуется важностью быстрого контроля изменения химического состава в ходе технологических процессов, качества сырья, продукции и т. п. Разработка новых экспрессных методов химического анализа, удовлетворяющих современным требованиям научно-технического развития, является важной научной и практической задачей.

Для решения задач оперативного контроля в настоящее время широко используются тест-методы химического анализа [1]. Однако, отвечая требованиям экспрессности, простоты применения и мобильности, эти методы часто не соответствуют требованиям по чувствительности, селективности и точности.

Одним из путей решения обозначенных проблем является создание гибридных методов анализа, сочетающих в одной аналитической процедуре процессы разделения, концентрирования и детектирования. Этот подход в целом реализуется при создании тест-методов химического анализа [2]. Для этих целей на протяжении ряда лет были разработаны твердофазные материалы, представляющие собой закрепленные на различных матрицах хромогенные аналитические реагенты [1–10]. Все эти реагенты можно объединить под общим названием «твердофазные аналитические реагенты» (ТФАР).

1. Тест-методы химического анализа

В последнее время наблюдается устойчивая тенденция перемещения методов анализа из лаборатории непосредственно на места отбора проб. Это связано, с одной стороны, с необходимостью быстрого получения информации о химическом составе объектов, с другой стороны, современное развитие компьютерных информа-

ционных технологий позволяет быстро вводить в систему, обрабатывать и передавать на большие расстояния информацию. Тест-методы достаточно органично интегрируются в современные компьютерные системы. В связи с чем развитие тест-методов химического анализа для целей аналитического контроля является весьма перспективным [11].

Общий принцип большинства химических тест-методов – это использование аналитических реакций и реагентов в условиях и в формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого эффекта, в частности, большая группа тест-средств основана на наблюдении или измерении эффекта изменения окраски в диапазоне видимых длин волн.

Массовыми и относительно дешевыми средствами для анализа на месте являются, несомненно, тест-системы [1]. Эти системы включают упрощенную методику и соответствующее простое устройство (средство) – бумажные полоски, пленки, порошки, трубки, таблетки, ампулы, капельницы и т. п. В ряде случаев тест-система включает и простой в использовании портативный (обычно карманного типа) прибор [1, 7, 12].

При разработке тест-средств химического анализа основные исследования проводятся по следующим направлениям [1–12, 37, 38]:

– готовые к использованию растворы реагентов;

– водорастворимые индикаторные порошки;

– нерастворимые индикаторные порошки на основе импрегнированных сорбентов;

– таблетки ППУ, полимерные пленки;

– индикаторные трубки;

– комбинированные сенсоры.

Большинство предлагаемых тест-систем основано на известных цветных реакциях хромогенных реагентов с аналитами (обнаруживаемыми и определяемыми веществами или ионами). Например, для определения алюминия разработаны методы с применением алюминона, эриохромцианина Р, хромазурола С, для определения железа – с применением о-фенантролина и трипиридилтриазина. Фенолы определяют при помощи 4-аминоантипирина, а фториды – либо по разрушению красно-фиолетового комплекса азокрасителя СПАДНС с цирконием, либо по образованию сине-фиолетового тройного комплекса фторид–цирконий–ализаринкомплексон.

Во многих случаях тест-методы используют для предварительной оценки наличия и содержания компонентов или примесей. Тест-методы позволяют проводить широкий скрининг проб, например, объектов окружающей среды [1, 3, 7, 11]. Предложены тест-системы для оценки обобщенных показателей изучаемых объектов, например, предлагаются тест-системы для определения суммы тяжелых металлов в водах, основанные на реакции тяжелых металлов с дитизоном или пиридилазорезорцином в виде индикаторных бумаг, индикаторные трубки на основе ксиленолового оранжевого и пиридилазорезорцина на кремнеземных сорбентах [1, 7]. Другая важная область использования – контроль промышленных технологических процессов, когда метод позволяет осуществить контроль непосредственно у технологического агрегата. Тест-средства применяются для диагностики в ходе клинических испытаний, например, диагностические тесты во внелабораторных условиях [13] находят все большее признание среди пользователей.

Многие современные тест-средства либо представляют собой ТФАР, либо на них основаны. Из многокомпонентных тест-систем для обнаружения (идентификации) и полуколичественного определения токсичных и экологически опасных веществ в водных средах наиболее известны наборы фирмы «Мерк» (ФРГ): «Мерквант – тест-полоски» – химический эквивалент микрочипа, позиционируется производителем как минилаборатория размером всего в несколько мм^2; «Аквамерк» – идеология применения «просто-быстро-понятно» – миниатюрная лаборатория; «Аквaквант» – предназначен для определения низких концентраций; «Микроквант» – основан на компактном цветном компараторе с вращающимся диском. Чувствительность этих наборов достаточна для тестирования питьевой воды. Они удобны для ежедневного использования при контроле состава технических вод и технологических растворов. Аналогичные аналитические тест-наборы выпускают и другие известные зарубежные производители: «Махерей-Нагель» (Швейцария), «Хэйч» (США), «Хеметрикс» (США), «Ля-Мотт» (США) [1–13, 37, 38]. Последняя из фирм разработала и производит тест-системы для американской армии. Различные производители часто используют одни и те же реагенты и методики, при этом различия касаются в основном технической стороны устройства приборов, составляющей предмет «knowhow», и методик измерения аналитических сиг-

налов. При этом переход от растворов реагентов к твердофазным реагентам дает ряд преимуществ, так как они, как правило, чувствительнее, селективнее и стабильнее реагентов, находящихся в растворенной форме.

Еще одним видом тест-средств химического анализа, в составе которых находятся ТФАР, являются химические сенсоры, отличающиеся высоким быстродействием, чувствительностью и специфичностью [5–6]. Под химическим сенсором обычно понимают миниатюрный датчик, помещаемый в анализируемую среду, который регистрирует содержание какого-либо одного (или нескольких) компонента этой среды. Особенностью химических сенсоров является то, что в техническом решении сенсора заложены одновременно принцип и методика анализа.

Химические сенсоры перспективны как чувствительные элементы систем внелабораторной диагностики, контроля и регулирования, например, линий химических производств. Потребность в таких приборах в настоящее время чрезвычайно возросла, в особенности для проведения экологического контроля и мониторинга, а также выявления фальсификатов «на месте» [11].

В таких сенсорах широко применяются металлоксидные датчики, проводящие полимеры, пьезокристаллические и оптоэлектронные датчики, каталитические транзисторы. Функционирование датчиков основано на измерении проводимости, приращения массы, измерения емкостных зарядов, оптических параметров и т.п. Такие сенсоры позволяют определять большое количество химических веществ в окружающей среде и практически весь спектр приоритетных токсикантов.

Наиболее распространенным и эффективным типом сенсоров для водных растворов являются электрохимические сенсоры, основанные на потенциометрических методах анализа. В настоящее время хорошо известны разработки по созданию мультисенсорной системы с использованием массива химических сенсоров (ионселективных электродов) и искусственных нейронных сетей для количественного анализа многокомпонентных водных растворов.

Однако такой метод имеет определенные недостатки. Упомянутые электроды в полном смысле слова нельзя назвать высокоселективными, поскольку все виды ионов дают свой вклад в электропроводность и электрический потенциал. В связи с этим именно из-за наличия

перекрестной чувствительности сенсорной системы возникла потребность подвергнуть экспериментальные данные современной математической обработке, в том числе метод нейронных сетей, с целью получения более достоверных величин концентраций ионов.

К недостаткам подхода следует отнести то, что метод не может быть применен для обнаружения и идентификации заранее указанного вещества, в особенности органической природы, находящегося в среде неизвестного состава, без предварительных исследований пробы иными методами. Другими словами, наличие перекрестной чувствительности (слабая селективность) делает весьма затруднительной или даже невозможной идентификацию и измерение концентрации искомого вещества в любой непостоянной по составу среде.

Принципиальными задачами, стоящими перед разработчиками сенсорных устройств, являются увеличение их чувствительности и селективности по отношению к конкретным веществам.

Другим перспективным направлением развития тест-методов является создание многофункциональных приборов на микроэлектронном чипе [1, 6]. Благодаря уменьшению требуемой для проведения анализа площади, расходу материалов, реактивов и электроэнергии, необходимой для процедуры определения объема пробы это направление представляется весьма перспективным. Однако резкая миниатюризация в случае тест-систем с оптическим детектированием часто приводит к снижению чувствительности в связи с уменьшением длины оптического пути.

2. Твердофазные аналитические реагенты

Для решения задач химического анализа актуальным является создание новых эффективных материалов, позволяющих осуществлять определение извлеченных компонентов (аналитов) непосредственно в твердой фазе, а также их использование для разработки простых экспрессных методов анализа [1–13, 37, 38].

Одним из подходов к решению этой задачи является создание ТФАР путем иммобилизации хромогенных реагентов на различных носителях: целлюлозе, пенополиуретанах, кремнеземных сорбентах, ионообменниках, мембранах и пленках из поливинилхлорида, три-

ацетилцеллюлозы, полистирола, полиметилметакрелата, желатины и др. [2–10, 37, 38]. Основным достоинством этого подхода является возможность сочетания стадии отделения и концентрирования аналита со стадией детектирования. Кроме того, при иммобилизации хромогенных реагентов на твердые матрицы, появляется возможность спектроскопического изучения в видимой части оптического диапазона как нерастворимых в воде реагентов, предварительно закрепленных на сорбенте, так и образующихся малорастворимых окрашенных продуктов.

ТФАР можно классифицировать по типу твердофазных матриц или по типу иммобилизованного реагента. Из органических реагентов на твердофазных матрицах чаще всего закрепляют реагенты из групп азокрасителей [1, 3, 14–21], триарилметановых [1, 3, 22–24], формазановых [7, 25–30], триоксифлуороновых [31–33] и других хромогенных реагентов [1, 3, 7, 34–38].

Для закрепления реагентов на всех типах твердофазных матриц используют следующие приемы: «ковалентная иммобилизация» (химическая прививка молекулы реагента) и «нековалентная иммобилизация» (как правило, закрепление осуществляется за счет суммарного эффекта дисперсионных, электростатических, диполь-дипольных и других взаимодействий). Хотя термины «ковалентная иммобилизация» и «нековалентная иммобилизация» лишь условно отражают некоторые из процессов, происходящие в ходе закрепления реагентов на поверхности, они позволяют обозначить качественные различия в поведении групп реагентов, полученных разным способом.

Отличительной особенностью ТФАР, полученных путем химического закрепления молекул органических реагентов на поверхности, является их химическая устойчивость, в том числе гидролитическая. Основным достоинством ТФАР на основе «нековалентно» закрепленных молекулярных структур является простота их приготовления в лабораторных условиях.

2.1. ТФАР на основе целлюлозных матриц

В качестве матриц для физического и химического закрепления реагентов целлюлоза применяется наиболее часто. Из целлюлозных матриц наибольшее распространение получили пористые целлюлозные бумаги. Многочисленные индикаторные бумаги для определения

pH получают физическим закреплением индикаторов на различных марках хроматографических бумаг [1, 7, 37, 38]. Основной проблемой при этом является легкость размывания окрашенной зоны исследуемым раствором, в связи с чем были созданы ТФАР на основе малорастворимых солей аналитических реагентов [21–23], а также малорастворимых комплексов реагентов с металлами [21, 24].

В ряде случаев химическое закрепление позволяет путем внесения изменений в молекулу реагента существенно улучшить свойства ТФАР по сравнению с исходными.

Например, как показано в работе [34], химическое закрепление на целлюлозе позволяет из дурно пахнущего и не стабильного 1-нафтиламина приготовить стабильный реагент, не имеющий запаха.

Для синтеза реагента сначала получали из целлюлозной матрицы диальдегидцеллюлозу, далее путем обработки раствором 1-нафтиламина синтезировали основание Шиффа, которое впоследствии восстанавливали боргидридом натрия до конечного продукта (рис. 1) [34].

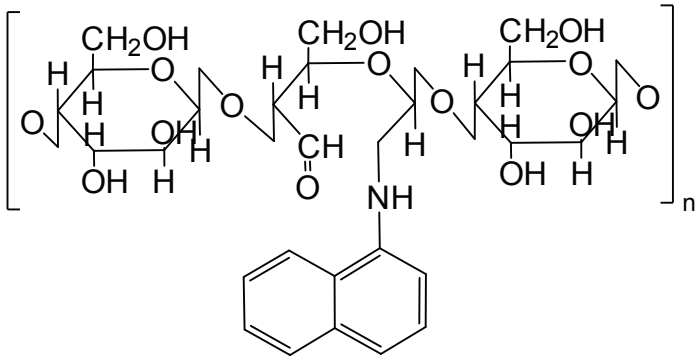


Рис. 1. Фрагмент целлюлозного звена после закрепления 1-нафтиламина

Другой альтернативный подход заключается в обеспечении конформационной подвижности комплексообразующих групп реагентов на поверхности твердофазных матриц за счет уменьшения точек закрепления хромогенной молекулы до одной. В этом случае влияние матрицы на комплексообразование минимизируется [28].

По общей схеме синтеза формазанов на полимерных матрицах (рис. 2) на основе моноальдегидцеллюлоз была приготовлена группа аналитических готовых форм хромогенных реагентов.

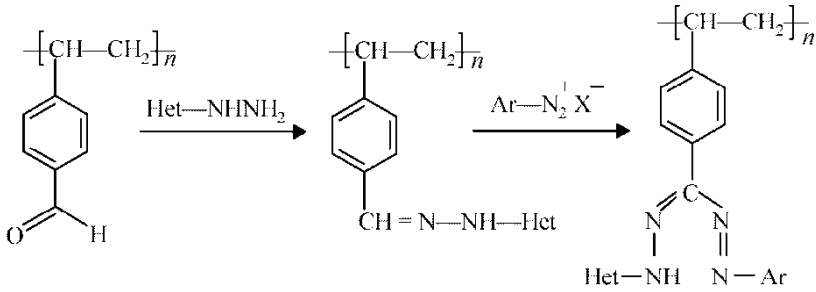


Рис. 2. Схема синтеза формазанов на полимерной матрице с привитыми альдегидными группами

По двухстадийной методике, основанной на взаимодействии альдегидцеллюлозы с гетарилгидразонами и последующим сочетанием с диазосоединениями, методом поверхностной сборки молекул получены различные целлюлозные аналоги гетарилформазанов общей формулы (рис. 3) [1, 7, 25, 30]:

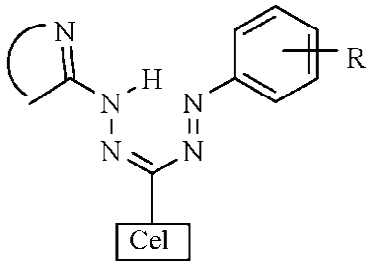


Рис. 3. Фрагмент молекулы гетарилформазанов на целлюлозной матрице

Показано, что ТФАР на основе ковалентно привитых к целлюлозе формазанов, не только более селективны по сравнению с формазанами, закрепленными другим способом на целлюлозе, но и более устойчивы, что, по-видимому, связано с большей жесткостью их структуры.

Несмотря на высокую чувствительность и селективность, следует отметить сложность синтеза этого типа ТФАР и необходимость использования малодоступных исходных компонентов.

2.2. ТФАР на основе матриц синтетических ионообменников

Использование слабоосновных ионообменников с декстрановой матрицей [42–47] показывает, что можно ожидать образования в твердой фазе комплексов с таким же числом лигандов, как и в растворе из-за меньших энергетических затрат на деформацию каркаса матриц, и, как следствие, – увеличение чувствительности определения.

Для закрепления хромогенных реагентов часто применяют сильнокислотные катионообменники и сильноосновные анионообменники. Фрагмент звена типичного сильноосновного анионообменника со стирольно-дивинилбензольной матрицей представлен на рис. 4.

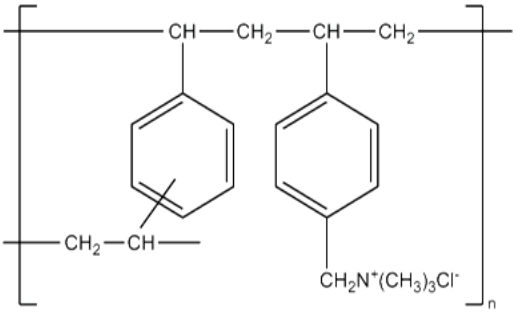


Рис. 4. Фрагмент звена стирольно-дивинилбензольных сильноосновных анионообменников

При использовании для закрепления хромогенных реагентов сорбентов на основе стирольно-дивинилбензольных матриц наблюдается увеличение кинетической устойчивости соединений в фазе сорбента по сравнению с их устойчивостью в растворах [29].

Например, при сорбции п-розанилина на сильнокислотном катионообменнике КРС-8п, краситель после закрепления на матрице катионообменника (рис. 5) приобретает устойчивость к деструктивному окислению, гладко бромируется до интенсивно окрашенного бромпроизводного ($\lambda_{макс}$=583 нм) и может быть использован для

твердофазно-фотометрического определения 0,8–6,4 мкг/мл бромидов после их окисления до брома [39].

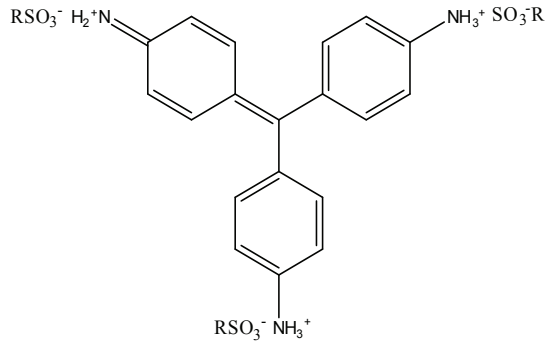


Рис. 5. Молекула п-розанилина, закрепленная на сильнокислотном катионообменнике

Прямым следствием уменьшения конформационной подвижности является повышение селективности действия хромогенных реагентов, обусловленное увеличением жесткости их молекул, благодаря закреплению на полимерных матрицах сорбентов.

Известно, что некоторые реагенты теряют способность давать цветные реакции с ионами металлов после их закрепления на анионообменнике или взаимодействуют с ионами металлов, только в том случае, если они закреплены на слабоосновном ионообменнике [34]. Например, авторы [41] наблюдали разрушение комплексов алюминия с реагентом антразохромом (рис. 6) состава (1:2) в фазе сильноосновного анионообменника АВ-17-8:

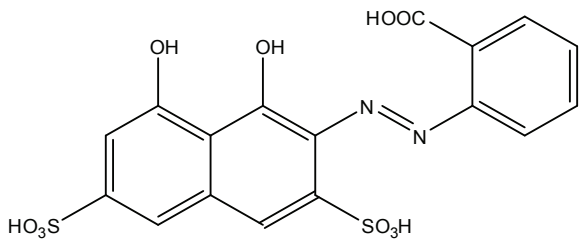


Рис. 6. Структурная формула реагента антразохрома

Близкий по строению к антразохрому реагент СПАДНС (рис. 7) в аналогичных условиях был применен авторами [41] для высокоселективного твердофазно-фотометрического определения меди, так как в условиях определения к комлексообразованию с реагентом способны были только ионы меди, дающие с реагентом прочный комплекс состава (1:1).

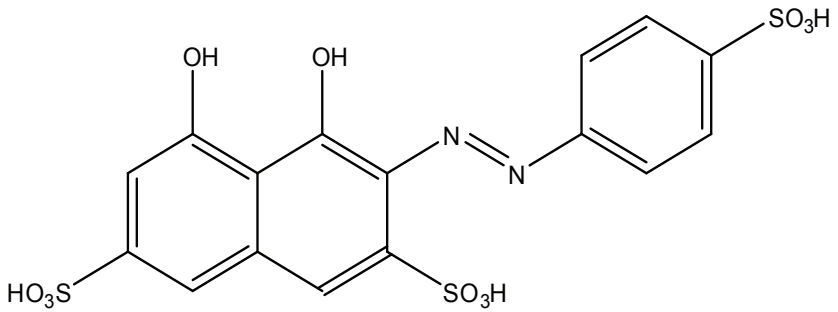


Рис. 7. Структурная формула реагента СПАДНС

Например, полибензоксазолилформазаны на основе анионита АН-20 избирательно сорбируют ионы Sc(III) из растворов, содержащих ионы Ti(IV), Zr(IV), а полибензтиазолилформазаны проявляют селективность к ионам Cu(II) и практически не сорбируют ионы Ni(II). ТФАР на основе анионита АН-18 в зависимости от природы введенного гетероциклического фрагмента позволяют селективно извлекать ионы либо Zn(II), либо Cd(II) при их совместном присутствии, ионы Cu(II), Co(II), Pb(II) в присутствии Zn(II); Co(II) иPb(II) в присутствии Cd(II) [29].

На волокнистых материалах, наполненных анионитами АВ-17, АН-31, было осуществлено закрепление бензазолилсульфосодержащих формазанов за счет образования ионных связей с получением ТФАР, обладающих сорбционными и хромогенными свойствами [27, 30]. На рис. 8 представлен закрепленный фрагмент молекулы формазанов.

Эти ТФАР обладают свойствами металлохромных индикаторов, что позволяет использовать их как для визуального, так и для спектроскопического или цветометрического определения ионов металлов. Наиболее контрастные переходы окраски наблюдаются в случае

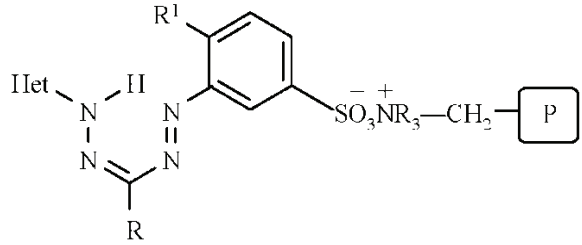


Рис. 8. Фрагмент молекулы формазана с сульфогруппой, закрепленный на сильноосновном анионообменнике

применения модифицированных пиримидинилформазанами волокон, наполненных анионитом АН-31 [29].

ТФАР с фрагментами бензтиазолилформазанов, полученные на основе волокнистых сорбентов, объемно наполненных АВ-17, могут быть использованы для извлечения и концентрирования ионов Zn(II) и Cd(II) из разбавленных растворов и последующего их отделения от ионов Cu(II) и Ni(II). Модифицированный бензилбензимидазолилформазаном волокнистый материл, наполненный анионитом АВ-17, позволяет проводить концентрирование ионов Cu(II) из разбавленных растворов и их отделение от ионов Ni(II) и Cd(II) при их совместном присутствии [41].

Величина аналитического сигнала уменьшается с повышением основности анионообменника, вероятно, из-за частичного связывания функциональных групп хромогенного реагента с сильно- и среднеосновными ионогенными группами анионообменника [40]. В связи с этим может быть затруднено последующее образование комплексного соединения в фазе сорбента. Аналогичные причины, по-видимому, приводят к изменению состава комплекса в фазе сорбента по сравнению с его составом в растворе.

2.3. ТФАР на основе кремнеземных матриц

Большую группу твердофазных реагентов составляют реагенты на основе кремнеземных матриц. В большинстве случаев кремнеземные матрицы характеризуются более высокой гидролитической устойчивостью, чем целлюлозные матрицы, но меньшей, чем матрицы на основе сополимера стирола с дивинилбензолом.

Реагенты на основе кремнеземных матриц можно разделить на четыре группы:

– иммобилизованные на кремнеземной матрице;

– на основе иммобилизованных реагентов на химически модифицированных кремнеземных матрицах, которые активно исследуют в настоящее время. Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) вследствие наличия покрытия более гидролитически устойчивы, чем не модифицированные кремнеземы;

– на основе химически привитых реагентов непосредственно к матрице, в том числе химически привитые путем молекулярной сборки аналитических реагентов непосредственно на поверхности кремнеземных матриц. Химически модифицированные кремнеземы, содержащие альдегидные группы позволяют существенно расширить возможности создания ТФАР на основе кремнеземных матриц. Например, авторами [69] были перенесены на кремнеземную матрицу аналоги ранее изученных на целлюлозных матрицах формазанов [68], что позволило создать новые индикаторные трубки для анализа водных растворов, превосходящие по чувствительности ранее описанные (табл. 1). Несмотря на то, что ХМК с различными функциональными группами известны уже несколько десятилетий [35], ХМК, содержащие альдегидные группы, были предложены совсем недавно [38];

– на основе ксерогелей кремниевой кислоты, полученной гидролизом тетраэтоксисилана [8, 50, 56]. Как правило, в состав таких реагентов хромогенный краситель вводят на стадии гидролиза тетраэтоксисилана, и полученный ТФАР объемно наполнен молекулами хромогенного реагента. В результате этого хромогенный реагент не концентрируется на поверхности, как в большинстве случаев у других ТФАР, а равномерно распределяется по всему объему. Это приводит к частичной блокировке реакционной способности молекул хромогенных реагентов в глубине матрицы и преобладанию «медленной гелевой кинетики» над «быстрой пленочной» [35, 50].

Однако при использовании неокрашенных или высококонтрастных хромогенных реагентов ксерогели с успехом могут быть использованы для твердофазно-спектрофотометрического определения аналитов [45]. Относительно низкая концентрация реакционноспособных поверхностных групп в некоторых случаях превращается в достоинство, например при разработке индикаторных трубок для

Таблица 1

Нижняя граница определяемых содержаний ($C_{мин}$) ионов металлов в воде с использованием ИТ в режиме «прокачивание» и их сравнение с известными ИТ на основе кремнеземов с нековалентно иммобилизованными реагентами также в режиме «прокачивание»

Ион металла	ИТ на основе «ковалентно закрепленных» реагентов	$C_{мин}$, мг/л	ИТ с «нековалентно закрепленными» реагентами	$C_{мин}$, мг/л	Литература
Bi (III)	ИТ-Висмут-Тест IX	0,03	ЧАС**, тиоцианат	0,1	[1, 69]
Cd (II)	ИТ-Кадмий-Тест VIII	0,05	Бромбензтиазо	0,1	[2, 69]
Co (II)	ИТ-Кобальт-Тест XII	0,005	1-Нитрозо-2-нафтол	0,03	[2, 69]
Cu (II)	ИТ-Медь (II)-Тест IV	0,01	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	0,05	[2, 69]
Cu (II)	ИТ-Металл-Тест-1 V для меди*	0,001	Диэтилдитиокарбаминат Pb	0,001	[5, 69]
Fe (III)	ИТ-Железо (III)-Тест 1 (I)	0,005	Хромазурол и цетилпиридиний	0,2	[6, 69]
Fe (II,III)	ИТ-Железо (II, III)-Тест 2 (II)	0,002	Фенантролин, аскорбиновая кислота	0,005	[7, 69]
Hg (II)	ИТ-Ртуть-Тест XIII	0,005	Дитизонат цинка	0,005	[8, 69]
Zn (II)	ИТ-Цинк-Тест VII	0,005	1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол	0,015	[9, 69]
Pd (II)	ИТ-Палладий (II)-Тест XIV	0,001	1-(2-Тиазолилазо)-резорцин	0,005	[10, 69]
ΣM	ИТ-Металл-Тест-3 XI	$5 \cdot 10^{-8}$ M	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	$5 \cdot 10^{-4}$ M	[2, 69]

* В более кислой среде.

** Дидециламиноэтил-6-тридециламмония хлорид.

анализа растворов, когда для достижения высокой чувствительности необходима низкая емкость ТФАР по аналиту [1–2, 37–38].

2.4. ТФАР на основе других типов матриц

К этой группе ТФАР мы отнесли реагенты, относящиеся либо к не столь многочисленным группам как предыдущие, либо классификация которых затруднена.

В отличие от кремнеземных матриц ТФАР на основе матриц из оксида алюминия используются сравнительно редко. В литературе имеются сведения о прочном закреплении на оксиде алюминия 1,10-фенантролина, сульфосалициловой кислоты [77], пирокатехин-3,6-дисульфокислоты (тайрона) [49] и пирокатехинового фиолетового [57]. Кроме того, имеются работы по закреплению неорганических реагентов гексацианоферрата(III) калия [78] и ацетата меди(II) [79], где оксид алюминия выполняет роль специфической среды при проведении цветных реакций.

В том числе к этой группе относятся многочисленные ТФАР, которые используются в виде прозрачных пластинок или пленок с закрепленными различным способом молекулами классических хромогенных реагентов [9, 57–65, 70–76].

Технически довольно просто изготавливать ТФАР на основе желатиновых пленок, в том числе закрепленных на пленках из ацетатов целлюлозы. Иммобилизацию часто проводят в желатиновый слой фотографической пленки, предварительно очищенной от галогенидов серебра [76].

Желатин представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов с M=50000–70000 или агрегатов с M=200 000–300 000 общей формулы, слагающейся из 18 аминокислот [9].

Особенностью желатина является отсутствие в его составе серосодержащих аминокислот цистина и цистеина. Желатин – электронейтральное соединение, образующее цвитетер-ионы, т.к. положительные заряды концевых NH_3^+ групп нейтрализованы зарядами COO^--групп. Желатин в качестве матрицы не мешает аналитическому применению реакций комплексообразования, окисления-восстановления, конденсации, что позволяет его использовать в качестве основы для создания твердофазных реагентов.

Предложены ТФАР на желатиновых матрицах, содержащие 2,2-дипиридил, 1,10-фенантолин, нитрозо-Р-соль, эриохромцианин, ароматические альдегиды, 2,6-дихлориндофенол и др., для определения ионов железа (II,III), меди (II), алюминия, ароматических аминов, аскорбиновой кислоты и др. [9, 71, 73, 76].

Наряду с гелеобразными ТФАР на основе желатиновых пленок предлагают применять ТФАР на основе жестких полиметилметакрилатных матриц.

Особенностью полиметилметакрилата является высокая прозрачность в видимой области спектра, что и обусловливает его применение в качестве матрицы для ТФАР. Из полиметилакрилата ТФАР готовят либо путем диффузии из органической фазы в полимерный слой [75], либо полимеризацией в присутствии хромогенного реагента. Разработаны методики определения ряда ионов металлов, анионов и органических веществ с применением прозрачных пластинок, толщиной 0,6 мм [5].

Вероятно, весьма перспективными могут оказаться ТФАР на основе полимерного материала Eudragit® RL [71]. Соединение является сополимером метилметакрилата, этилакрилата и четвертичной соли диметиламиноэтилметакрилата (рис. 9). Данное вещество предлагается применять в составе твердофазных реагентов в виде прозрачных пленок на стекле.

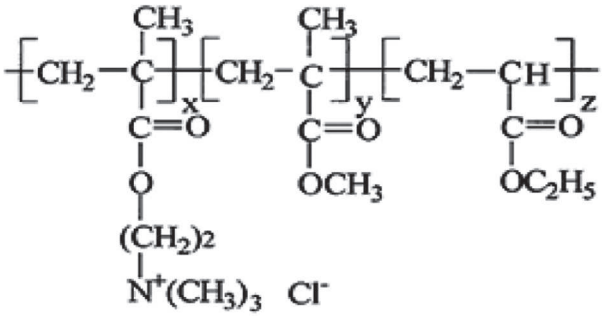


Рис. 9. Фрагмент молекулы полимерного материала Eudragit® RL

Предложены ТФАР, полученные путем взаимодействия пленки полимерного материала Eudragit® RL с рядом известных аналитических реагентов. Изменение окраски при оптимальных значениях pH представлены в табл. 2.

Достоинствами этого типа ТФАР является низкое фоновое поглощение матрицы и хорошая адгезия к стеклянным подложкам. К недостаткам следует отнести малую доступность этих соединений и малую их изученность.

Предложено применение кремнетитановых ксерогелей для твердофазно-спектрофотометрического определения аскорбиновой,

Таблица 2

Характеристики ТФАР на основе полимера Eudragit® RL [71]

Органический реагент	Аналит	Изменение окраски ТФАР	Условия реакции
Арсеназо III	Zr	розовая–зеленая	pH 0
	U(VI); Th; РЗЭ	розовая–синяя	(для РЗЭ pH 3)
	Ca^{2+}	фиолетовая–синяя	pH 11
Арсазен	Cd	желтая–красная	2.5-4
Дитизон	Ag	желтая–фиолетовая	pH 0
	Cu(II)	зеленая–желто-коричневая	pH 1
Диметилглиоксим	Re(IV)	бесцветная – красная	4% по H_2SO_4
Нитрозо-Р-соль	Fe(II)	желтая–зеленая	5–8
Феррозин	Fe(II)	бесцветная – фиолетовая	4–8
Магнезон ИРЕА	Mg(II)	синяя–розовая	9–11
Ализариновый красный	Al(III)	желтая–красная	4–6

галловой, кофейной кислот, производных кверцетина, пирокатехина и дофамина в фармацевтических препаратах [55] и пероксида водорода в дезинфицирующих средствах [54]. Метрологические характеристики разработанных методик твердофазно-спектрофотометрического определения аналитов с использованием ТФАР в виде порошкообразного ксерогеля и гелевой пленки представлены в табл. 3.

Образующийся желтый твердофазный пероксокомплекс Ti(IV) способен разрушаться фторидами, что положено авторами в основу методики определения фторидов в зубных пастах [53].

Другим типом матриц, на которых могут реализовываться различные типы взаимодействий сорбент-сорбат, являются ППУ.

Пенополиуретановые сорбенты отличаются целым рядом особенностей, которые делают их чрезвычайно удачными матрицами для ТФАР.

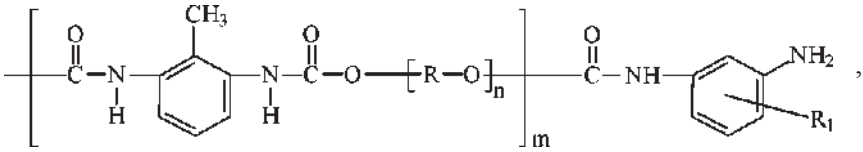
Пенополиуретаны получают конденсацией толуилендиизоцианатов с простыми или сложными эфирами. Эти вспененные полимеры содержат различные гидрофобные (углеводородные, ароматические) и гидрофильные (уретановая, амидная, мочевинная, сложноэфирная, эфирная) группы. Кроме того, они имеют концевые толуидиновые группы.

Таблица 3

Метрологические характеристики ТФС определения с использованием ТФАР на основе кремнетитановых ксерогелей и пленок [61]

Определяемый аналит	Кремний титановый ксерогель (5%Ti)			Кремний титановая гелевая пленка (5%Ti)		
	ДОС, мг/л	ПРО, мг/л	Sr(C,мг/л)	ДОС, мг/л	ПРО, мг/л	Sr(C,мг/л)
Аскорбиновая кислота	6–110	2	0,06(30)	7,5–1000	2,5	0,03(50)
	2–200	1	0,06(30)	8–800	0,8	0,05(100)
Пирокатехин	1,5–330	0,5	0,07(10)	8–800	2,5	0,02(100)
Галловая кислота	3–500	1	0,08(10)	2,3–200	0,8	0,02(100)
Кверцетин	63–300	21	0,14(100)	2–250	0,5	0,06(50)
Дигидрокверцитин	1,2–200	0,4	0,16(10)	2–100	0,7	0,02(10)
Рутин	36–500	12	0,05(300)	10–500	3	0,06(50)
Дофамин	1–150	0,3	0,05(10)	12–800	4	0,05(100)
Кофейная кислота	0,2–50	0,07	0,15(1)	0,4–20	0,1	0,03(10)
Пероксид водорода	1,5–330	0,5	0,07(10)	8–800	2,5	0,02(100)

Такое разнообразие групп позволяет использовать эти сорбенты для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных соединений [3, 4, 10, 48, 63]. Ниже представлена структурная формула полимерного звена ППУ (рис. 10).



где $R=R_1=CH_3$

Рис. 10. Фрагмент полимерного звена молекулы ППУ

Эти сорбенты представляют собой классическую коллоидную систему типа «пена», состоящую из стереорегулярно расположенных сферических воздушных ячеек, ограниченных полиуретановыми мембранами [10, 48].

Адсорбция аналитов наблюдается как на внешней, так и на внутренней поверхности мембран ячеек ППУ. Пенополиуретановая

«губка» при этом участвует в процессе извлечения веществ всем объемом, это позволило предположить авторам [4, 48], что происходит не сорбция, а экстракция.

Хотя в аналитической практике ППУ применяется уже около полувека [3, 4,10, 48], на возможности аналитического применения реакционной способности концевых толуидиновых групп обратили внимание сравнительно недавно [63]. ППУ предложен в качестве ТФАР для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения. Разработанная методика пригодна для определения нитрит-ионов в речной и сточных водах по реакции образования окрашенного в желтый цвет полимерного катиона диазония с пределом обнаружения 3 мг/л.

Авторами [10] было показано, что концевые толуидиновые группы ППУ вступают в химические реакции, характерные для мономерных ароматических аминов: взаимодействия с активным хлором (λ_{max}=380 нм), диазотирования, азосочетания, конденсации с альдегидами ($\lambda_{макс}$=420–520 нм). Таким образом, была найдена возможность использования ППУ в качестве хромогенных реагентов.

Наряду с многочисленными достоинствами, ППУ обладают и некоторыми недостатками. Например, после контакта с анализируемым раствором, перед измерением аналитического сигнала, образец ППУ должен быть высушен до воздушно-сухого состояния. Необходимость этой дополнительной процедуры несколько снижает экспрессность анализа.

3. ТФАР в методах анализа углеводородных сред

Большинство ТФАР разрабатывается для анализа водных сред. Однако для разработки новых экспрессных методов анализа углеводородных сред создание ТФАР представляется особенно перспективным.

На кафедре общей и неорганической химии РГУ нефти и газа были разработаны тест-методы определения в углеводородных средах антидетонационных присадок на основе металлов [77], N-метиланилина [78], а также серосодержащих соединений [80].

Большинство этих тест-методов основано на использовании ТФАР в виде полосок, таблеток, индикаторных порошков и индикаторных трубок на их основе [77–80].

Для определения металлов в топливах был разработан ТФАР, представляющий собой гексацианоферрат(III), закрепленный на матрице гибридного материала на основе катионообменника в полиакрилонитрильном волокне [77]. На его основе была предложена индикаторная полоска для обнаружения металлов (железа, марганца и др.) в топливе.

Для количественного определения N-метиланилина [78] разработан ряд индикаторных порошков и индикаторных таблеток на основе ТФАР нейтрального оксида алюминия, модифицированного $K_3[Fe(CN)_6]$.

Для определения суммы серосодержащих соединений предложены индикаторные порошки и индикаторные трубки на основе ТФАР, состоящего из гидроксилированного силикагеля, модифицированного хлоранилом [80].

Заключение

Разработка ТФАР для анализа жидких сред открывает широкие возможности для создания экспрессных и удобных на практике методов химического анализа. В настоящее время наблюдается устойчивая тенденция создания гибридных методов анализа, основанная на применении ТФАР в сочетании с измерением цифрового аналитического сигнала с использованием мобильных устройств. Такой подход открывает пути создания новых экспрессных мобильных методов количественного химического анализа. Применение ТФАР дает возможность сочетать в одной аналитической процедуре стадии отделения, концентрирования и детектирования, причем все это становится возможным во внелабораторных условиях. Очевидно, что стадия концентрирования позволяет существенно снизить предел обнаружения при использовании широко применяемых в аналитической практике реагентов и одновременно повысить селективность определения, благодаря отделению макрокомпонентов. Использование ТФАР представляется перспективным в экологическом и технологическом мониторинге, в контроле качества нефтепродуктов,

анализе минерального сырья и пр., позволяет проводить экспресс-анализ на месте отбора проб.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания 4.6718.2017/6.7 (анкета 1422), государственного задания 10.5422.2017/8.9.

Литература

1. *Золотов Ю. А.* Химические тест-методы анализа / МГУ. – М.: Эдиториал УРСС, 2006. – 302 с.

2. *Саввин С. Б.*, *Дедкова В. П.*, *Швоева О. П.* Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – № 3. – С. 203–217.

3. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю. А. Золотов и др. – М.: Наука, 2007. – 320 с.

4. *Дмитриенко С. Г.*, *Золотов Ю. А.* Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – № 2. – С. 180–197.

5. *Кузнецов В. В., Шереметьев С. В.* Чувствительные элементы оптических сенсоров на основе полистирола с ковалентно иммобилизованными реагентами // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 3. – С. 303–311.

6. *Саввин С. Б. и др.* Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – № 2. – С. 7–16.

7. *Островская В. М. и др.* Вода. Индикаторные системы. М.: Изд-во ВИНИТИ, 2002. – 264 с.

8. *Morosanova E. L.,Velikorodnyi A. A.*, *Zolotov Yu. A*. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples // Fresenius' J. Anal. Chem. – 1998. – № 3. – P. 305–308.

9. *Loginova L. P., Konovalova O. Y*. Test films for test-determinations on the base of reagents, immobilized in gelatinous gel // Talanta. – 2008. – № 77. – P. 915–923.

10. *Дмитриенко С. Г., Апяри В. В.* Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. – М.: Красанд, 2010. – 264 с.

11. *Кумпаненко И. В. и др.* Новое в методах обнаружения, идентификации и уничтожения опасных химических веществ. Обзор // Химическая безопасность. – 2017. – № 3. – С. 10.

12. *Гайко П. Н. и др.* Основы технологии и средств таможенного контроля: учебник / под ред. Б. К. Казурова. – М.: Проспект, 2016. – 464 с.

13. Simply rapid. Merck. Merckoquant® – the mobile analysis system. URL: http://www.produktinfo.conrad.com/datenblaetter/100000-124999/107271-in-01-en-Nitrat_Teststaebchen.pdf (дата обращения: 15.05.2018).

14. *Дедкова В. П., Швоева О. П., Саввин С. Б.* Сорбционно-спектрометрическое определение циркония и хрома(VI) из одной пробы на двухслойном носителе реагентами арсеназо III и 1,5-дифенилкарбазидом // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 2. – С. 130.

15. *Швоева О. П.*, *Дедкова В. П.*, *Саввин С. Б.* Сорбционно-спектроскопическое определение циркония реагентом арсеназо III на волокнистом ионообменнике ПАНВ-КУ-2 // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 6. – С. 573.

16. *Дедкова В. П.*, *Швоева О. П.*, *Саввин С. Б.* Комплексообразование щелочноземельных элементов с бисазозамещенными хромотроповой кислоты на волокнистых ионообменниках // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 1. – С. 18–24.

17. *Швоева О. П.*, *Дедкова В. П.*, *Саввин С. Б.*, Возможности волокнистых ионообменных материалов при определении сульфатионов по цветным реакциям бария с органическими реагентами на твердой фазе // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 7. – С. 683–686.

18. *Кузнецов В. В.*, *Ермоленко Ю. В.*, *Колосова И. Ю.* Тест-метод для определения магния с электростатически иммобилизованным реагентом магнезон иреа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – № 12. – С. 5–7.

19. *Savvin S. B. and other*. Green approaches to colorimetric monitoring of calcium in water // Pure and Applied Chemistry. – 2009. – V. 81. – № 12. – P. 2123–2129.

20. *Кузнецов В. В. и др.* Чувствительные элементы с иммобилизованным арсеназо III для определения кальция в водах и пищевых продуктах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2008. – Т. 74. – № 5. – С. 18–20.

21. *Амелин В. Г.*, *Третьяков А. В.* Адсорбционно закрепленные азореагенты в химических тест-методах анализа, использующих принципы осадочной хроматографии на бумаге // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 8. – С. 829–837.

22. *Амелин В. Г.* Ди- и триаминотриарилметановые реагенты, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, в химических тест-методах анализа // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 63. – № 3. – С. 327–329.

23. *Амелин В. Г.*, *Чернова О. Б.* Особенности тест-реакций ионов металлов с хромазуролом S, иммобилизованным на тонкослойных матрицах // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 8. – С. 873–879.

24. *Амелин В. Г.*, *Ганькова О. Б.* Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных пав // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 3. – С. 318–323.

25. *Минин В. В. и др.* Комплексы меди с полидентатными гетарилформазанилцеллюлозами // Координационная химия. – 2006. – Т. 32. – № 1. – С. 36–41.

26. *Скорых Т. В. и др.* Применение твердофазной системы «силикагель-гетарилформазанат» для сорбционноаналитического определения ионов токсичных металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12. – № 2. – С. 205–213.

27. *Маслакова Т. И. и др.* Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками// Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 3. – С. 354–363.

28. *Первова И. Г. и др.* Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9. – № 3. – С. 383–390.

29. *Мельник Т. А. и др.* Цветные реакции пиримидинилформазанов с ионами металлов в растворе и на твердом носителе // Журнал неорганической химии. – 2006. – Т. 51 – № 6. – С. 986–991.

30. *Ляпунов И. Н. и др.* Твердофазные реагенты с формазановыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50. – № 6. – С. 64–69.

31. *Дедкова В. П.*, *Швоева О. П.*, *Гречников А. А.* Комплексообразование малонатов титана (IV) с фенилфлуороном и 2,7-дихлорхромотроповой кислотой на твердой фазе ПАНВ-АВ-17 // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70. – № 12. – С. 1271.

32. *Амелин В. Г.*, *Абраменкова О. И.* 2,3,7-Триоксифлуороны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 11. – С. 1217–1226.

33. *Амелин В. Г.*, *Абраменкова О. И.* Тест-определение молибдена (VI) с использованием фенилфлуорона, иммобилизованного на целлюлозной ткани // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 62. – № 12. – С. 1316–1318.

34. *Амелин В. Г.*, *Колодкин И. С.* Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для экспрессного тест-определения нитрит-ионов, нитратов и ароматических аминов // Журнал аналитической химии. – 2001. – Т. 56. – № 2. – С. 206–212.

35. *Тертых В. А.*, *Белякова Л. А.* Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 261 с.

36. Пат. 2400468 Российская Федерация, МПК C 07 C 47/00. Способ получения кремнеземальдегидов / В. М. Островская, Г. Г. Васхияров, Д. Ю. Марченко, Ф. Н. Абдуллин, В. А. Ермаков ; заявитель и патентообладатель Учреждение РАН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. № 2009115620/04 ; заявл. 27.04.2009 ; опубл. 27.09.2010. Бюл. № 27.

37. *Zolotov Yu. A.* , *Ivanov V. M.* Test methods for extra-laboratory analysis // Trends. Anal. Chem. – 2002. – V. 21. – № 4. – P. 302–319.

38. *Золотов Ю. А.*, *Иванов В. М.*, *Амелин В. Г.* Химические тест-методы анализа, МГУ. – М.: Эдиториал УРСС, 2002. – 304 с.

39. *Брыкина Г. Д.*, *Марченко Д. Ю.*, *Шпигун О. А.* Определение бромидов методом твердофазной спектрофотометрии // Вестник Московского университета. – 1993. – Т. 34. № 6. – С. 590–594.

40. *Брыкина Г. Д.*, *Смирнова И. П.* Твердофазно-спектрофотометрическое определение алюминия с реагентом антразохром // Вестник Московского университета. – 1991. – Т. 32. – № 3. – С. 271–273.

41. *Kostenko E. E.* Solid phase spectrophotometric determination of copper (II) using SPADNS // Functional Materials. – 2003. – V. 10. – № 4. – P. 671–674.

42. *Jain V. K. and other*. Application of chelate forming resin amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper (II), zinc (II) and lead (II) / // Talanta. – 1997. – V. 45. – № 2. – P. 397–404.

43. *Lemos V. A. and other.* Amberlite XAD-2 functionalized with nitroso R salt: synthesis and application in an on-line system for preconcentration of cobalt // Anal. Chim. Acta. – 2003. – V. 494. – № 1–2. – P. 87–95.

44. *Saxena R., Singh A. K., Rathore D. P. S.* Salicilic acid functionalized polystyrene sorbent amberlite XAD-2. Synthesis and applications as a preconcentrator in the determination of zinc (II) and lead (II) by using atomic absorption spectrometry / // Analyst. – 1995. – V. 120. – № 2. – P. 403–405.

45. *Tewari, P. K., Singh A. K.* Thiosalicilic acid-immobilised amberlite XAD-2: metal sorption behavior and applications in estimation of metal ions by flame atomic absorption spectrometry // Analyst. – 2000. – V. 125. – № 12. – P. 2350–2355.

46. *Tewari P. K., Singh A. K.* Preconcentration of lead with amberlite XAD-2 amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry // Talanta. – 2002. – V. 56. – № 4. – P. 735–744.

47. *Lemos V. A. and other.* Synthesis and application of a functionalized resin in on-line system for copper preconcentration and determination in foods by flame atomic absorption spectrometry // Talanta. – 2003. – V. 61. – № 5. – P. 675–682.

48. *Dmitrienko S. G., Zolotov Yu. A.* Polyurethane foams in chemical analysis: sorption of various substances and its analytical applications // Russian Chemical Review. – 2002. – № 2. – P. 159–174.

49. *Тихомирова Т. И. и др*. Концентрирование ионов металлов на оксиде алюминия, модифицированным тайроном // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 1. – С. 4–7.

50. *Шабанова Н. А.*, *Саркисов П. Д.* Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ Академкнига, 2004. – 208 с.

51. *Дидух С. Л. и др*. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием кремнезема с функциональными группами нитрозо-Р-соли и нитрозо-Н-соли // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т. 72. – № 1. – С. 50–56.

52. *Дидух С. Л., Лосев В. Н*. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21. – № 1. – С. 49–56.

53. *Morosanova M. A. and other*. Using silica-titania xerogels for solid phase spectrophotometric determination of fluoride in oral hygiene products // Current Analytical Chemistry. – 2015. – V. 11. – № 4. – P. 291–299.

54. *Morosanova E.I.* Silica and silica-titania sol-gel materials: synthesis and analytical application // Talanta. – 2012. – V. 11. – P. 114–122.

55. *Моросанова, Е. И., Беляков М. В., Золотов Ю. А*. Кремний-титановые ксерогели: получение и использование для определения аскорбиновой кислоты и полифенолов // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 1. – С. 17.

56. Пат. 2326049 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/16. Способ получения диоксида кремния, модифицированного молибдофосфорным гетерополисоединением, и индикаторная трубка / Е. И. Моросанова; заявитель и патентообладатель ООО «МедЭкоТест». № 2006125795/15; заявл. 18.07.2006; опубл. 10.06.2008. Бюл. № 16.

57. *Кубышев С. С. и др*. Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного пирокатехиновым фиолетовым // Вестник Московского университета. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 104–108.

58. *Швоева О. П., Дедкова В. П., Саввин С. Б*. Комплексообразование молибдена(VI) и вольфрама (VI) с пирокатехиновым фиолетовым и фенилфлуороном на твердой фазе // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69. – № 2. – С. 122.

59. *Дедкова В. П., Швоева, О. П., Саввин С. Б*. Последовательная сорбция молибдена(VI) и хрома(VI) из одной пробы на волокнистом материале, наполненном анионообменником, и определение на твердой фазе фенилфлуороном и дифенилкарбазидом // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 7. – С. 640.

60. *Швоева О. П., Дедкова В. П., Саввин С. Б.* Определение тиосульфат-ионов по реакции комплексообразования тиосульфата свинца с 4-(2-пиридилазо)резорцином на твердой фазе ПАНВ-АВ-17

фазе // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 12. – С. 1265–1268.

61. *Починок Т. Б. и др*. Использование тонкослойных сорбентов на основе пирогаллолового красного для тест-определения свинца // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. – 2010. – № 3. – С. 37–42.

62. *Гайдук О. В. и др*. Экспрессное определение ионов меди (I,II) с помощью реактивной индикаторной бумаги // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64. – № 2. – С. 216–220.

63. *Apyari V. V. and other.* Use of polyurethane foam and 3-hydroxy-7,8-benzo-1,2,3,4- tetrahydroquinoline for determination of nitrite by diffuse reflectance spectroscopy and colorimetry // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2008. – V. 391. – № 5. – P. 1977–1982.

64. *Островская В. М. и др*. Определение нитрит-ионов тест-полосами на основе 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолина // Журнал аналитической химии. – 2008. – Т. 63. – № 8. – С. 866–872.

65. Пат. 2265828 Российская Федерация, МПК G 01 N 21/75. Способ фотометрического определения нитритов в жидкой среде / В. М. Островская, О. А. Прокопенко, С. Е. Нефедов, Ю. Л. Шишкин; заявитель и патентообладатель Учреждение РАН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН. № 2004105548/28; заявл. 26.02.2004 ; опубл. 10.12.2005. Бюл. № 34.

66. Пат. 2009486 Российская Федерация, МПК G 01 N 31/22. Реактивная индикаторная полоса для определения нитрат-ионов «РИП-нитрат-тест» / В. М. Островская; заявитель и патентообладатель ТОО «Экотест». № 5024870/04; заявл. 29.01.1992; опубл. 15.03.1994.

67. *Ostrovskaya V. M. and other*. Synthesis and structures of 3-hydroxy-6-(r-phenylazo)-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydroquinolines as products of analytical test reactions for nitrite and nitrate anions // Russian Chemical Bulletin. – 2006. – V. 55. – № 6. – P. 1066–1070.

68. *Ostrovskaya V.M.* New test tools for determination of trace metals using polydentate cellulose // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – V. 361. – № 3. – P. 303–305.

69. Пат. 2521368 Российская Федерация, МПК G 01 N 33/02. Реагентная индикаторная трубка на основе хромогенных дисперсных кремнеземов / В. М. Островская; заявитель и патентообладатель ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России». № 2013116752/15; заявл. 12.04.2013; опубл. 27.06.2014. Бюл. № 18.

70. *Родионов П. В., Веселова И. А., Шеховцова Т. Н.* Оптические сенсоры для определения фенольных соединений различного строения // Журнал аналитической химии. – 2013. – Т. 68. – № 11. – С. 1044.

71. П. м. 149409 Российская Федерация. Оптический чувствительный элемент для определения ионов металлов в жидких средах / Ю. В. Ермоленко, Н. Р. Кильдеева, Н. Н. Гридина, Н. Г. Новикова, А. В. Михайлова ; опубл. 27.12.2014. Бюл. № 36.

72. *Ermolenko Y. V., Novikova N. G., Tsareva E. G*. Functional material based on polyvinylalcohol hydrogel for absorption spectrophotometry // Fibre Chemistry. – 2012. – V. 44. – № 2. – P. 106–110.

73. *Колосова И. Ю., Ермоленко Ю. В*. Сорбционные свойства желатиновой хромогенсодержащей матрицы // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 1. – С. 80–85.

74. *Ермоленко Ю. В., Новикова Н. Г., Царева Е. Г*. Композиционный органо-неорганический функцинальный материал на основе поливинилового спирта для твердофазной спектрофотометрии // Успехи в химии и химической технологии. – 2010. – Т. 24. – № 1. – С. 94–99.

75. *Гавриленко Н. А., Саранчина Н. В., Гавриленко М. А*. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – № 1. – С. 330–336.

76. *Новикова Н. Г. и др*. Тест-определение кобальта(II) и железа(III) с использованием концентрирования в полимерных гелях. Возможности и перспективы практического применения // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22. – № 3. – С. 39–43.

77. *Дедов А. Г., Перевертайло Н. Г., Некрасова В. В*. Тест-средства для определения соединений железа, марганца и N-метиланилина в товарных бензинах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 2. – С. 75–84.

78. *Беляева Е. И. и др*. Цветометрическое определение N–метиланилина в углеводородных средах // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 1. – С. – 78.

79. Пат. 2611047, Российская Федерация. Способ обнаружения биоцидного азотсодержащего органического соединения в водном растворе этого соединения / А. Г. Дедов, Л. В. Зрелова, Е. И. Беляева, Е. А. Иванова, Н. С. Аверьянова ; опубл. 20.02.2017. Бюл. № 5.

80. Пат. 2649978, Российская Федерация. Индикатор на носителе для определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе, способ определения содержания серосодержащих соединений в автомобильном топливе и способ получения индикатора на носителе / А. Г. Дедов, Д. Ю. Марченко, Л. В. Зрелова, Л. Н. Бегисова, О. В. Дедова, А. П. Зрелов ; опубл. 06.04.2018. Бюл. № 10.

ХИМИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ АЦЕТАЛЕЙ В РАБОТАХ Д. Л. РАХМАНКУЛОВА И ЕГО УЧЕНИКОВ

А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова,
Ф.Н. Латыпова, Л.Г. Сергеева
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Фундаментальные исследования по методам получения, изучению строения и реакционной способности, а также областей практического использования циклических и линейных ацеталей велись в Уфимском нефтяном институте (УНИ, ныне УГНТУ), начиная с 1968 года. Начало этих исследований и дальнейшее их успешное развитие было связано с приходом на кафедру общей и аналитической химии Дилюса Лутфуллича Рахманкулова.

Д. Л. Рахманкулов начал заниматься циклическими ацеталями, в частности синтезом 1,3-диоксанов по реакции Принса, в аспирантуре Московского института нефте- и газопереработки (МИНГ и ГП) им. И. М. Губкина на кафедре нефтехимического синтеза [1]. После защиты диссертации молодой талантливый и энергичный ученый начал успешно развивать свои исследования в стенах Уфимского нефтяного института на кафедре общей и аналитической химии, руководство которой он осуществлял на протяжении более 20 лет. На высоком мировом уровне проводились глубокие научные исследования в области химии 1,3-дигетероциклоалканов, линейных ацеталей, ортоэфиров и др. Под руководством Д. Л. Рахманкулова был сформирован большой динамичный коллектив исследователей, достижения которого были признаны отечественными и зарубежными учеными.

Ниже в краткой форме изложены результаты некоторых фундаментальных исследований, проведенных в научной школе, созданной и руководимой Д. Л. Рахманкуловым. Эти исследования посвящены химии и технологии циклических ацеталей и их гетероаналогов.

1. Методы получения 1,3-диоксациклоалканов

1.1. Реакция Принса

Базовые методы получения 1,3-диоксациклоалканов хорошо известны и среди них важнейшим является конденсация непредельных соединений (олефины, диены и др.) с формальдегидом – реакция Принса [2].

Бурное развитие нефтехимии во второй половине 50-х годов XX века привело к резкому увеличению ассортимента и объема промышленно доступных ненасыщенных углеводородов, что дополнительно стимулировало углубленное изучение реакции Принса [3].

Одними из первых в нашей стране кислотно-катализируемое взаимодействие низших олефинов C_3–C_5 с формалином исследовали М. С. Немцов, М. И. Фарберов с сотрудниками [4, 5]. Выход 4-метил-1,3-диоксана из пропилена был доведен до 80–85%, а 4,4-диметил-1,3-диоксан из изобутилена был получен практически количественно. Определенные ограничения на широкое промышленное использование этого метода накладывали необходимость в применении значительных количеств серной кислоты и быстрое коррозионное разрушение металлического оборудования.

В связи с этим в начале 60-х годов прошлого века академик АН Арм. ССР В. И. Исагулянц с сотрудниками приступил к изучению реакции Принса в присутствии гетерогенных катализаторов – катионитов КУ-2-8 [6]. Последние к этому времени уже являлись дешевыми и доступными крупнотоннажными продуктами отечественной химической промышленности [7]. После 1965 года к этим работам был привлечен аспирант Д. Л. Рахманкулов, кандидатская диссертация которого была посвящена конденсации ароматических олефинов (стирол и α-метилстирол) с формалином в присутствии катионитов [1]. Количественно образующиеся 4-фенил-1,3-диоксаны на второй стадии были трансформированы в соответствующие лабильные диолы, которые открывали широкие пути для получения различных полифункциональных соединений (схема 1).

Отметим основные результаты исследований Д. Л. Рахманкулова в этой области [8–10]:

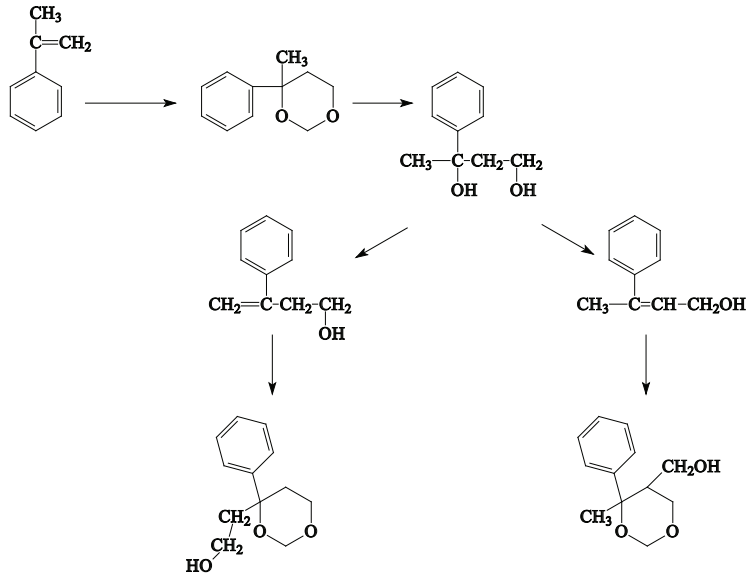


Схема 1

– катионообменные смолы обладают рядом преимуществ перед минеральными кислотными катализаторами, основным из которых является отсутствие кислых неутилизируемых стоков;

– катионит КУ-2-8 может использоваться долгое время (до 100 часов) без регенерации;

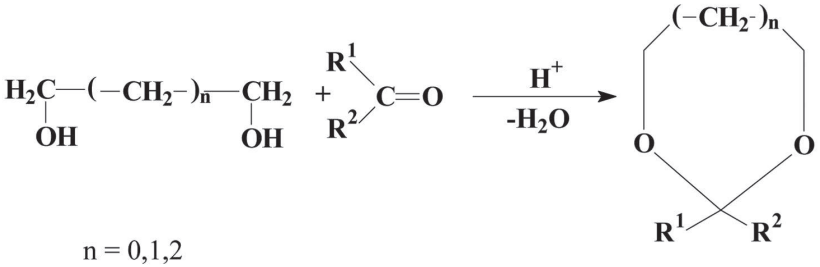
– эмульгаторы ОП-7 и ОП-10 снижают продолжительность реакции и увеличивают селективность образования целевых 1,3-диоксанов.

Были подробно изучены превращения арил-1,3-диолов, что позволило разработать и предложить удобные способы получения полифункциональных линейных и циклических соединений, включая замещенные диены [11].

Позднее, в 90-х годах, Д. Л. Рахманкуловым с сотрудниками [12] была доказана эффективность использования микроволнового излучения (МВИ) для интенсификации синтеза 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксанов. Под действием МВИ реакция протекает количественно в 2–4 раза быстрее, а температура при этом не превышает 50 °С.

1.2. Ацетализация

В отличие от реакции Принса этот метод позволяет получать с одинаковой легкостью как шести-, так и пяти- и семизвенные циклические формали, ацетали, кетали (схема 2).



n = 0,1,2

Схема 2

Этим путем было получено подавляющее число описанных 1,3-диоксациклановов [13].

Ацетали хорошо получаются в реакциях переацетализации и обмена [14–19].

В ряде случаев эти реакции позволяют получить 1,3-диоксацикланы с хорошими выходами, когда синтез их из диола и карбонильных соединений протекает неэффективно.

Другие методы получения циклических ацеталей основываются главным образом на использовании функциональных групп в молекуле уже полученного ацеталя. Так показана возможность получения циклических ацеталей в реакции Дильса–Альдера, используя в качестве диенофила 1,3-диоксацикланы с двойной связью в боковой цепи [20, 21]. Этим методом получены различные 1,3-диоксацикланы (схема 3).

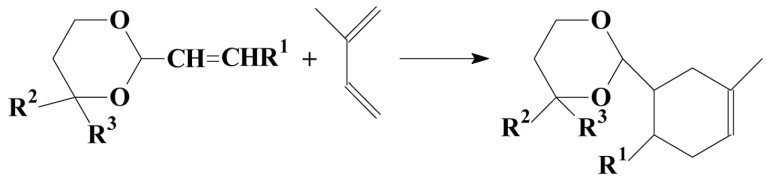


Схема 3

Изучена реакция присоединения алифатических эпоксидов к основаниям Шиффа при температуре 10–20 °С в CCl_4, которая приводит к замещенным оксазолидинам (схема 4) [13]:

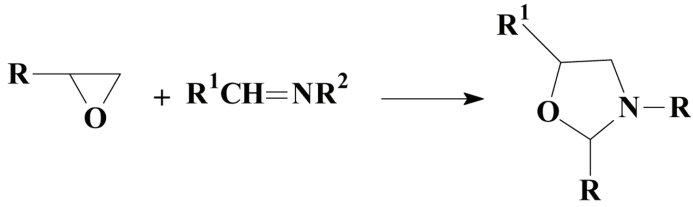
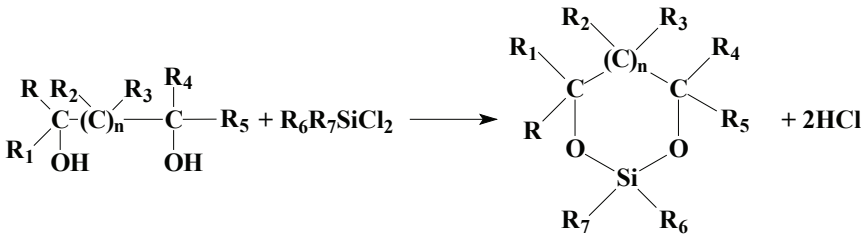


Схема 4

Выходы в этой реакции не высокие (8–10%), но могут быть улучшены до 20–50% при добавлении каталитических количеств BF_3 и $SnCl_2$.

Кремневые аналоги циклических ацеталей - 2,2-дизамещенные-1,3-диокса-2-сила-циклогексаны легко образуются взаимодействием 1,3-диолов с диалкил-дихлорсиланами [22]. Для успешной реализации этого синтеза необходимо использовать реагенты, связывающие галогеноводород (триэтиламин, пиридин и др.) и охлаждать реакционную зону. В этих условиях 1,3-дигетеро-2-силациклоалканы образуются с высокими выходами (70–90 %) за 1–4 часа (схема 5).



R=H, Alk, Ar и др.

Схема 5

При использовании 1,2-диолов реакция приводит к олиго- и полимерам.

2. Химические превращения циклических ацеталей

Высокая реакционная способность 1,3-диоксациклоалканов, возможность синтеза на их основе разнообразных и ценных в практическом отношении соединений обусловили значительный интерес исследователей к гомо-, гетеролитическим и другим реакциям циклических ацеталей.

2.1. Гомолитические реакции циклических ацеталей

2.1.1. Радикальная изомеризация

Под действием углерод-, кислород- и азотцентрированных радикалов из циклических ацеталей возникают соответствующие радикалы с неспаренным электроном на атомах углерода, смежных с двумя либо одним гетероатомом [23, 24]. Селективность их образования определяется условиями, строением ацеталей и природой атакующих радикалов.

Установлению строения и структуры радикалов, возникающих в результате отрыва атома водорода от соответствующих ацеталей, посвящен ряд работ [25, 26].

Циклические ацетали и кетали в жидкой фазе под действием трет-бутоксильных радикалов, образующихся в результате распада пероксида трет-бутила (ПТБ), переходят в изомерные карбонилсодержащие продукты. В ряде исследований было установлено [24], что общей реакцией циклических ацеталей является гомолитическая изомеризация в сложные эфиры (схема 6).

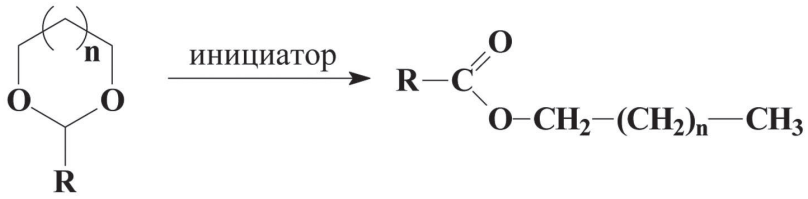


Схема 6

Опытным путем доказано, что циклические ацетали первично-вторичных и первично-третичных гликолей параллельно образуют

оба возможных эфира, что снижает препаративную ценность реакции (схема 7) [27].

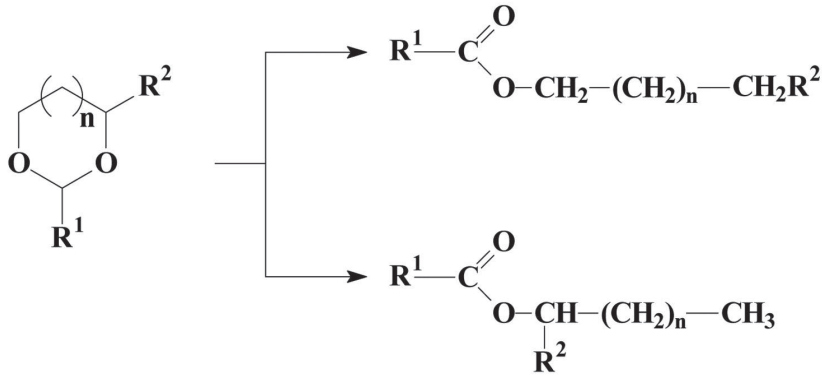


Схема 7

С целью выяснения механизма наблюдаемых превращений была изучена кинетика образования продуктов на начальных стадиях реакции [28].

Циклические кетали – 2,2-дизамещенные 1,3-диоксацикланы в результате гомолитических превращений образуют соответствующие карбонильные соединения (схема 8) [29].

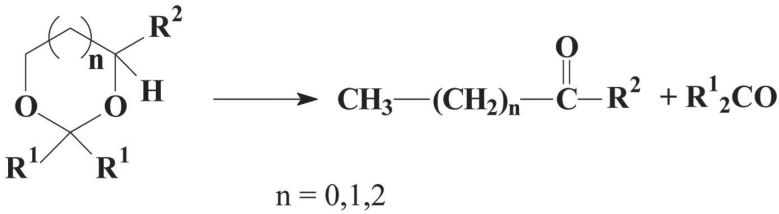


Схема 8

В ходе превращений циклических кеталей скорость образования соответствующих кетонов определяется размером цикла [30].

Селективность радикальной изомеризации можно несколько повысить, используя катализаторы, в частности краун-эфиры [31].

2.1.2. Окисление

Одним из важных направлений исследования гомолитических реакций циклических ацеталей является изучение реакции окисления. Под руководством Д. Л. Рахманкулова изучением реакции окисления занимались С. А. Агишева, Э. М. Курамшин, Ф. Н. Латыпова, В. А. Дьяченко, А. А. Касаткина, С. В. Николаева, Л. Г. Кулак, М. Н. Назаров, Г. Я. Эстрина, В. К. Гумерова и др. При проведении этих исследований изучался опыт ведущих отечественных лабораторий, в частности отдела ИХФ АН СССР (руководитель академик АН СССР Н. М. Эмануэль).

В результате исследований был накоплен обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный окислению 1,3-диоксациклоалканов, выбору окислителей, влиянии строения реагентов, природы растворителя, температуры на скорость, состав и выход реакции, представленный в большом количестве работ [32–34].

Ацетали, как и большинство углеводородов и кислородсодержащих соединений, окисляются по свободнорадикальному цепному механизму с квадратичным обрывом цепи на пероксирадикалах [35, 36].

Первичными молекулярными продуктами окисления циклических ацеталей кислородом являются соответствующие циклические гидропероксиды (схема 9).

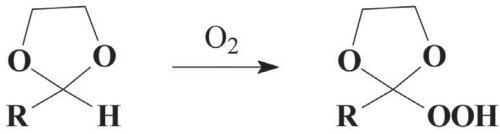


Схема 9

В результате подробного изучения строения и свойств этих соединений установлено [37, 38], что их разложение приводит к соответствующим моноэфирам гликолей с выходами, близкими к количественным (схема 10).

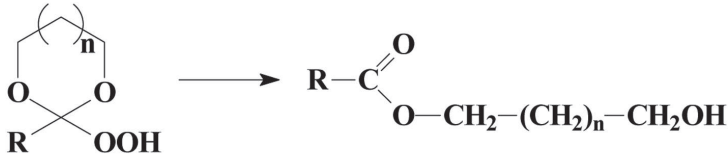


Схема 10

Синтез моноэфиров из ацеталей по такой схеме предпочтительнее, чем прямая этерификация, поскольку не образуются трудноотделимые диэфиры. Катализ окисления солями металлов обеспечивает при низкой температуре конверсию 20–30% и высокую селективность по гидропероксиду или моноэфиру.

Реакция несимметричных 1,3-диоксациклоалканов с молекулярным кислородом приводит к образованию смеси двух изомерных моноэфиров за счет параллельного разрыва связей C^2-O^1 и C^2-O^3 цикла в гидропероксиде (схема 11) [39].

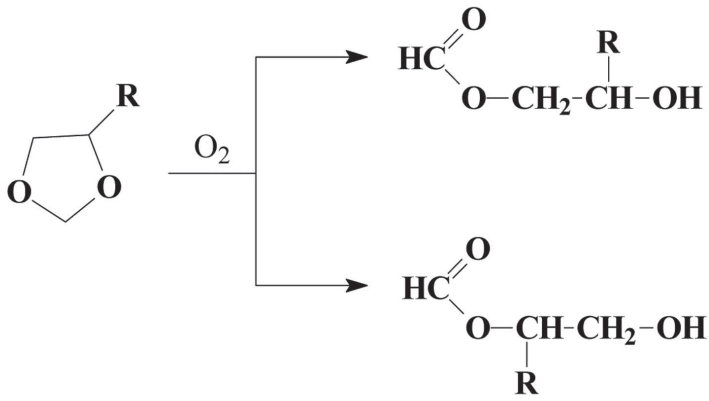


Схема 11

Окисление 1,3-диоксацикланов молекулярным кислородом в присутствии солей металлов переменной валентности приводит к образованию соответствующих гидропероксидов и сложных моноэфиров гликолей, обладающих совокупностью ценных свойств [38]. Однако ограниченная растворимость солей переходных металлов в ацеталях, требующая применения растворителей, быстрая дезактивация солей в процессе окисления не позволяет достичь высоких конверсий и больших выходов продуктов окисления, что сдерживает широкое использование данного метода.

В работах [40, 41] показано, что введение в окисляющуюся каталитическую систему краун-эфира существенно увеличивает скорость и селективность процесса, а также значительно повышает конверсию субстрата.

Озон окисляет ацетальную функцию в мягких условиях до сложноэфирной с высокой селективностью [42]. Озонолиз циклических ацеталей приводит к моноэфирам гликолей (схема 12).

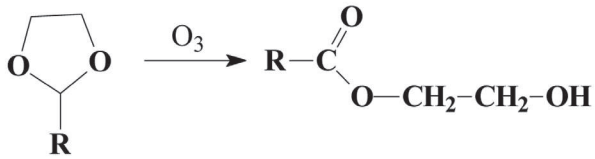


Схема 12

Озонолиз несимметричных циклических ацеталей приводит к образованию смеси продуктов (схема 13) [43].

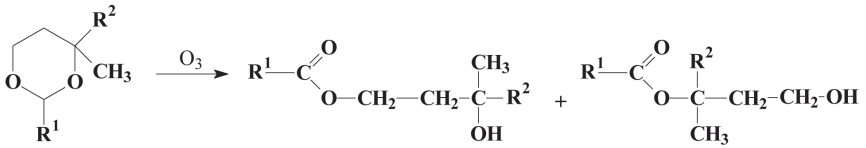


Схема 13

При озонировании при повышенных температурах (20–60 °С) наряду с указанными выше продуктами в заметных количествах образуются вода и органические гидропероксиды [44].

2.2. Гетеролитические реакции циклических ацеталей

Гетеролитические реакции занимают одно из центральных мест в работах Д.Л. Рахманкулова и его сотрудников. В изучении гетеролитических реакций большой вклад внесли Е.А. Кантор, Н.Е. Максимова, О.Б. Чалова, Р.С. Мусавиров, Н.А. Романов, И.М. Брудник и др. [32].

Циклические ацетали содержат в молекуле два атома кислорода, которые способны взаимодействовать с электрофильными частицами. При расщеплении гетероцикла образуются довольно устойчивые карбениевые ионы, в стабилизации которых могут участвовать за-

местители и атом кислорода: ион может претерпевать внутримолекулярные реакции или образовывать соединения с нуклеофильным фрагментом атакующей молекулы (схема 14).

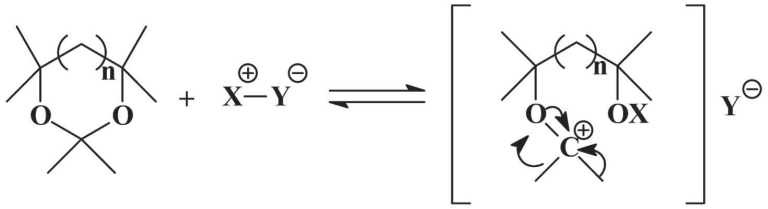


Схема 14

В связи с этими особенностями 1,3-диоксациклоалканы вступают в реакции гидролиза, алкоголиза [45], эфиролиза [45–48], тиолиза [49–51], аминолиза [52], переацетализации [53, 54], обмена [55–57] и др.

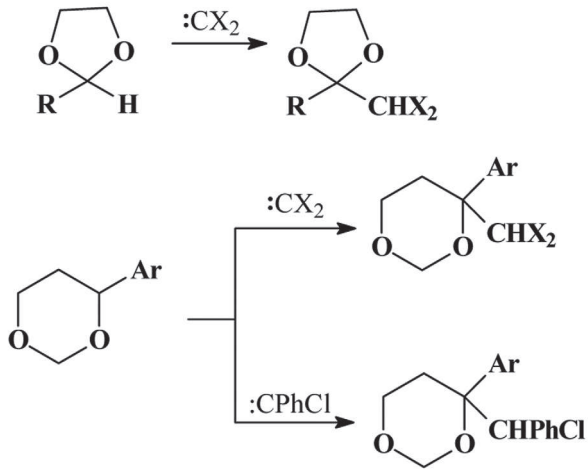
2.3. Реакции циклических ацеталей с карбенами различного строения

Превращения 1,3-дигетероаналогов под действием дигалокарбенов в научной школе Д. Л. Рахманкулова изучались группами сотрудников под руководством члена-корреспондента АН РБ профессора С. С. Злотского и члена-корреспондента АН РБ профессора В. В. Зорина. Результаты исследований представлены в библиографии [58–61].

Дигалоген- и фенилгалогенкарбены, генерированные в условиях межфазного катализа, способны селективно внедряться в активированные СН-связи 1,3-диоксациклоалканов, образуя с хорошими выходами соответствующие 2- или 4-дигалогенметил- или фенилгалогенметил-1,3-диоксациклоалканы (схема 15).

При глубоких степенях превращений 2-дихлорметил-1,3-диоксоланы селективно превращаются в ацетали хлоркетонов. Вероятно, реакция также протекает через стадию образования и перегруппировки соответствующего хлоркарбена (схема 16).

Одной из проблем на пути использования карбеновых реакций в органическом синтезе является необходимость их интенсификации. В гетерофазных системах это обычно достигается путем использования межфазных катализаторов.



X = Cl, Br; R = Alk, Ph, Ar

Схема 16

Под действием ультразвука указанные реакции внедрения могут протекать без применения катализаторов межфазного переноса и с высокими выходами продуктов при значительном сокращении продолжительности реакции. Еще легче протекают в этих условиях реакции дигалогенциклопропанирования соединений, содержащих двойную связь.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 18-411-020019.

Литература

1. *Рахманкулов Д.Л.* Исследования в области получения 2-фенилбутадиена-1,3 по реакции Принса: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИНГ и ГП им. И.М. Губкина, 1968. – 26 с.

2. *Мамлиева А.В., Михайлова Н.Н., Латыпова Ф.Н.* Из истории реакции Принса. Работы Д.Л. Рахманкулова в области конденсации олефинов с формальдегидом // История и педагогика естествознания. – 2018. – № 1. – С. 42–44.

3. *Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С.* Химия ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова. – Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2015. – 272 с.

4. *Немцов М.С., Тренке К.М.* Кислотный катализ. I. Кинетика и механизм реакций формальдегида в кислых водных растворах // Журнал органической химии. – 1952. – Т.22. – С. 415–429.

5. *Фарберов М.И., Роштейн Я.И., Кутьин А.И., Шемякина И.К.* Взаимодействие простейших олефинов с водным раствором формальдегида и ацетальгида // Журнал общей химии. – 1957. – № 10. – С. 2806–2817.

6. *Исагулянц В.И., Сафаров М.Г.* Применение КУ-2 в качестве катализатора реакции Принса // Журнал органической химии. – 1965. – №1. – С. 971–974.

7. *Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С.* Ионообменные высокомолекулярные соединения. – М.: Госхимиздат, 1960. – 356 с.

8. *Исагулянц В.И., Сафаров М.Г., Рахманкулов Д.Л.* Конденсация α-метилстирола с формальдегидом в присутствии катионита КУ-2 // Журнал прикладной химии. – 1967. – Т.40, вып. 5. – С. 1160–1163.

9. *Сафаров М.Г., Рахманкулов Д.Л., Исагулянц В.И., Рутман Г.И., Лиакумович А.Г., Белгородский И.М., Артемьев А.Ф., Сире Е.М.* Каталитическая активность КУ-2 в процессе получения 4,4-диметилдиоксана-1,3 // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т. 47, вып. 1. – С. 195–198.

10. *Тюрин А.В., Романов Н.А., Рахманкулов Д.Л.* Конденсация α-метилстирола с формальдегидом в присутствии эмульгаторов // Журнал прикладной химии. – 1987. – Т. 60, вып. 11. – С. 2591–2593.

11. *Исагулянц В.И., Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г.* О составе продуктов реакции α-метилстирола с формальдегидом // Журнал прикладной химии. – 1968. – Т. 41, вып. 5. – С. 2703–2708.

12. *Зорин В.В., Масленников С.И., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д.Л.* Интенсификация реакции Принса в условиях микроволнового нагрева // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34, вып. 5. – С. 768–769.

13. *Рахманкулов Д.Л., Зорин В.В., Латыпова Ф.Н., Мусавиров Р.С., Сираева И.Н.* Методы синтеза 1,3-дигетероаналогов циклоалканов. – Уфа: Реактив, 1998. – 254 с.

14. *Рахманкулов Д.Л., Сафаров М.Г., Злотский С.С., Исагулянц В.И.* Получение 4-метил-4-фенилдиоксана-1,3 на опытной

установке // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. – Казань, 1972. – Вып. 1–2. – С. 82.

15. *Рахманкулов Д.Л., Наянов В.П., Злотский С.С., Мусавиров Р.С., Клявлин М.С.* Взаимодействие 1,3-диоксанов с альдегидами // Журнал прикладной химии. – 1974. – Т. 47, вып. 5. – С. 1171.

16. А.с. 578311 СССР. Способ получения 3-замещенных 2, 4, 8, 10-тетраоксаспиро-[5,5]-ундеканов / Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С., Максимова Н.Е., Брудник Б.М. // Б.И. – 1977. – № 40.

17. А.с. 416353 СССР. Способ получения 2-замещенных диоксанов-1,3 / Рахманкулов Д.Л., Исагулянц В.И., Злотский С.С. // Б.И. – 1974. – № 7.

18. А.с. 411086 СССР. Способ получения 2,2,4,4-тетразамещенных диоксанов-1,3 / Рахманкулов Д.Л., Исагулянц В.И., Злотский С.С. // Б.И. – 1974. – № 2.

19. *Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Валуева Н.М.* Синтез тетрахлорциклопентадиенацеталей // Тр. Уфим. нефт. ин-та. – 1974. – Вып. 16. – С. 184.

20. *Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н., Зорин В.В.* Интенсификация реакции Дильса–Альдера микроволнами // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9. – № 1. – С. 26–28.

21. *Рахманкулов Д.Л., Симонов В.В., Анищенко А.Ф., Злотский С.С., Исагулянц В.И.* О реакции Дильса–Альдера в ряду 1,3-диоксановых структур // Журнал органической химии. – 1972. – Т. 8. – № 8. – С. 1765.

22. *Гвоздик С.В., Спирихин Л.В., Гальченко Е.П., Иштеев Р.Ф., Мусавиров Р.С., Рахманкулов Д.Л.* Некоторые вопросы синтеза и стереохимии замещенных 1,3-диокса-2-силациклогексанов. VI. Стереохимия замещенных 2-метил-2-фенил-1,3-диокса-2-силациклогексанов // Журнал общей химии. – 1997. – Т. 67. – № 8. – С. 1233.

23. *Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Кантор Е.А., Сафаров М.Г., Заиков Г.Е., Зорин В.В., Караханов Р.А.* Механизмы реакций ацеталей. – М.: Химия, 1987. – 291 с.

24. *Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М.* Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов / Итоги науки и техники. Сер. Технология органических веществ. Т.5. – М.: ВИНИТИ, 1979. – 287 с.

25. *Зорин В.В., Злотский С.С., Шувалов В.Ф., Моравский А.П., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М.* Радикалы, генерируемые из 1,3-диоксациклоалканов окислительно-восстановительными системами // Доклады Академии наук. – 1977. – Т. 236. – № 1. – С. 106.

26. *Зорин В.В., Шувалов В.Ф., Моравский А.П., Калашников С.М., Имашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Строение и селективность образования радикалов, генерированных из 1,1-диалкоксиалканов в системе Ti (III) – H_2O // Доклады Академии наук. – 1979. – Т. 246. – № 5. – С. 1144.

27. *Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л.* Радикальная изомеризация 4-метил-1,3-диоксанов // Журнал органической химии. – 1976. – Т. 12. – № 4. – С. 913.

28. *Рахманкулов Д.Л., Мартемьянов В.С., Злотский С.С., Исагулянц В.И.* Кинетика и механизм радикальной изомеризации 1,3-диоксанов // Нефтехимия. – 1974. – Т. 14. – № 2. – С. 275.

29. *Кравец Э.Х., Злотский С.С., Мартемьянов В.С., Рахманкулов Д.Л.* Гомолитические жидкофазные превращения циклических кеталей // Доклады Академии наук. – 1976. – Т. 229. – № 2. – С. 381.

30. *Кравец Э.Х.* Свободнорадикальная изомеризация и перегруппировка 1,3-диоксацикланов в жидкой фазе: автореф. дис. … канд. хим. наук. – Иркутск, 1975. – 28 с.

31. *Лапшова А.А.* Исследования в области синтеза и превращения 1,3-оксазациклоалканов: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1980. – 158 с.

32. *Вильданов Ф.Ш., Злотский С.С., Латыпова Ф.Н., Мазитов Р.М., Удалова Е.А., Шавшукова С.Ю.* Д.Л. Рахманкулов – выдающийся ученый и организатор науки и образования. – М.: Интер, 2009. – 488 с.

33. *Рахманкулов Д.Л., Ковач Я., Крутошников А., Иловский Д., Злотский С.С., Рольник Л.З., Кулак Л.Г.* Прогресс химии кислородсодержащих гетероциклов. – М.: Химия, 1992. – 160 с.

34. *Курамшин Э.М., Кулак Л.Г., Злотский С.С.* Получение моноэфиров гликолей окислением циклических ацеталей // Синтез на основе продуктов нефтехимии. – Новосибирск: Наука. Сиб. отдел., 1990. – С. 204–219.

35. *Рахманкулов Д.Л., Мартемьянов В.С., Агишева С.А., Вдовин В.А., Злотский С.С.* Кинетика и механизм инициированного окисления ряда 1,3-диоксацикланов // Химия гетероциклических соединений. – 1975. – № 9. – С. 1190.

36. *Агишева С.А., Александров А.Л., Мартемьянов В.С., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Константы скорости продолжения и обрыва цепей при окислении 1,3-диоксацикланов // Нефтехимия. – 1975. – Т. 15. – № 5. – С. 742.

37. *Гумерова В.К.* Синтез, некоторые реакции и свойства гидропероксидов линейных и циклических ацеталей: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 1984. – 144 с.

38. *Дьяченко В.А.* Гомогенное каталитическое окисление 1,3-диоксацикланов: дис. … канд. хим. наук. – Уфа, 1984. – 114 с.

39. *Кулак Л.Г., Злотский С.С., Курамшин Э.М., Рахманкулов Д.Л.* Окислительные превращения замещенных циклических ацеталей // Башкирский химический журнал. – 1995. – Т. 2. – № 2. – С. 13.

40. *Курамшин Э.М., Кочинашвили М.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Краун-эффект в гомогенном каталитическом окислении 1,3-диоксолана // Доклады Академии наук. – 1984. – Т. 279. – № 6. – С. 1392.

41. *Курамшин Э.М., Кочинашвили М.В., Кулак Л.Г., Котляр С.А., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Окисление краун-эфиров молекулярным кислородом и озоном // Доклады Академии наук. – 1986. – Т. 288. – № 5. – С. 1120.

42. *Брудник Б.М.* Реакции ацеталей и их производных с озоном в жидкой фазе: дис. … канд. хим. наук. – Уфа, 1979. – 116 с.

43. *Брудник Б.М., Спирихин Л.В., Курамшин Э.М., Иашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Реакция несимметричных 1,3-диоксацикланов с озоном // Журнал органической химии. – 1980. – Т. 16. – № 6. – С. 1281.

44. *Брудник Б.М., Курамшин Э.М., Иашев У.Б., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Продукты и механизм реакции озона с ацеталями // Журнал органической химии. – 1981. – Т. 17. – № 4. – С. 700.

45. *Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Караханов Р.А.* Кислотнокатализируемые превращения 1,3-диоксацикланов в жидкой фазе. Алкоголиз. Тиолиз. Эфиролиз // Основной органический синтез и нефтехимия. – 1979. – № 11. – С. 3.

46. *Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Наймушин А.И., Караханов Р.А., Рахманкулов Д.Л.* Реакция 2-алкокситетрагидропиранов со сложными эфирами // Кинетика и катализ. – 1979. – Т. 20. – № 5. – С. 1324.

47. *Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л.* Эфиролиз циклических ацеталей – влияние структурных факторов, природы катализатора и режимных параметров // Журнал прикладной химии. – 1978. – Т. 51. – № 10. – С. 2321.

48. *Рахманкулов И.Л., Кантор Е.А., Валитов Р.Б., Рахманкулов Д.Л.* Эфиролиз циклических ацеталей // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50. – № 1. – С. 220.

49. *Костюкевич Л.Л., Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л.* Тиолиз циклических ацеталей // Тезисы докладов конференции: «Нефтехимический синтез и технический прогресс». – Уфа, 1976. – С. 34.

50. *Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Кантор Е.А., Караханов Р.А., Барток М.* Химия 1,3-бифункциональных систем. XIX. Тиолиз 1,3-диоксацикланов // Acta phys. et chem. Szeged. – 1975. – V. 21. – № 3–4. – P. 171.

51. *Рахманкулов Д.Л., Максимова Н.Е., Караханов Р.А., Кантор Е.А., Барток М., Злотский С.С.* Химия 1,3-бифункциональных систем. XX. Синтез и тиолиз серосодержащих 1,3-диоксацикланов // Acta phys. et chem. Szeged. – 1975. – V. 21. – № 3–4. – P. 177.

52. *Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Караханов Р.А.* Кислотно-катализируемые реакции 1,3-диоксацикланов. Реакции переацетализации, обмена, перециклизации. Аминолиз и фенолиз // Основной органический синтез и нефтехимия. – 1979. – № 12. – С. 3.

53. *Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Рахманкулов Д.Л.* Получение ди- и полиолов переацетализацией 1,3-диоксацикланов // Журнал прикладной химии. – 1978. – Т. 51. – № 10. – С. 2295.

54. *Рахманкулов Д.Л., Кантор Е.А., Мусавиров Р.С.* Взаимодействие 1,3-оксатиоланов с циклическими ацеталями // Журнал органической химии. – 1977. – Т. 13. – № 4. – С. 897.

55. *Лапшова А.А., Зорин В.В., Кантор Е.А., Злотский С.С., Караханов Р.А., Рахманкулов Д.Л.* Реакция обмена N-замещенных 1,3-оксазоциклопентанов // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – № 3. – С. 709.

56. *Мусавиров Р.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Рахманкулов Д.Л.* Получение 1,3-диоксацикланов, содержащих углеводородные заместители в 2,4,5-положениях цикла, обменным взаимодействием с линейными ацеталями // Журнал прикладной химии. – 1977. – Т. 50. – № 7. – С. 1609.

57. *Мусавиров Р. С., Кантор Е. А., Рахманкулов Д. Л.* Обменные превращения в ряду 1,3-диоксацикланов // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – № 11. – С. 2513.

58. *Чанышева А.Т., Рольник Л.З., Злотский С.С., Вильданов А.А., Лященко О.Г., Сафиев О.Г., Зорин В.В, Рахманкулов Д.Л.* Реакции дихлоркарбена с 1,3-оксазолидинами // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 1994. – Т. 37. – № 3. – С. 12.

59. *Злотский С.С., Ткаченко Т.К., Клявлин М.С., Рахманкулов Д.Л.* Активность 1,3-диоксациклоалканов в реакции с дигалогенкарбенами // Журнал органической химии. – 1992. – Т. 28. – № 6. – С. 1301.

60. *Клявлин М.С., Ткаченко Т.К., Сагалаева Л.П., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Взаимодействие 2,4-дизамещенных 1,3-диоксоланов с дигалогенкарбенами // Химия гетероциклических соединений. – 1991. – № 8. – С. 1030.

61. *Сафиев О.Г., Зорин В.В., Сыркин А.М., Рахманкулов Д.Л.* Реакции ацеталей с карбенами // Синтез на основе продуктов нефтехимии. – Новосибирск, 1990. – С. 254.

КАСКАДНАЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ СЕРОВОДОРОДА И МЕРКАПТАНОВ

В.Р. Ахметова, Р.В. Кунакова

Институт нефтехимии и катализа РАН,

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Нефть и природный газ являются главной составляющей топливно-энергетического ресурса России, а также сырьевой основой в химической индустрии. Большая часть мировых запасов нефти и газовых конденсатов, а именно более 70 %, являются сернистыми, особенно это касается месторождений в России – Прикаспийской впадины, Урало-Поволжья, Западной Сибири.

Содержащиеся в нефти соединения серы – это сероводород, меркаптаны, дисульфиды, сульфиды, тиофены, а также растворенная элементная сера и не идентифицированные соединения, которые называют «остаточной» серой. До настоящего времени существуют проблемы, связанные с сернистыми загрязнителями углеводородного сырья, которые удаляют разнообразными способами. В свою очередь, это приводит к накоплению сернистых отходов в виде вторичного техногенного сырья.

Из-за своей токсичности H_2S не нашел широкое применение, предпочтительно хранится в виде S_8 или Na_2S*9H_2O. Такая же ситуация обстоит с меркаптанами, которые лишь частично реализуются как одоранты бытового и промышленного топливного газа.Известны также отдельные попытки использовать выделенные из сернистого конденсата смеси меркаптанов различного состава в качестве экстрагентов редких и благородных металлов, малотоксичных гербицидов, регуляторов эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом и т.д. Однако, в целом, методы квалифицированной химической переработки H_2S и меркаптанов природного происхождения в ценные продукты не разработаны. В то же время большое число биологически активных веществ, присадок к топливам, маслам и полимерным материалам производится на основе индивидуальных тиолов (меркаптанов) или циклических сульфидов, получаемых синтетическим путем, зачастую по сложной технологии.

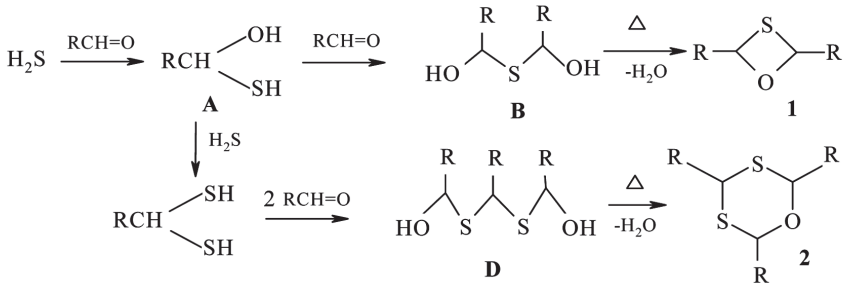
1. Каскадная гетероциклизация S-нуклеофилов (H_2S, RSH) с карбонильными соединениями

С учетом концепции ресурсосбережения важными являются инновационные преобразования техногенного сероводорода и тиолов в практически значимые продукты, в том числе в гетероциклические соединения, которые по сравнению с H_2S и меркаптанами не имеют неприятный запах и являются гораздо менее токсичными веществами.

Одним из оригинальных приемов химического связывания являются каскадные реакции, в которых последовательно осуществляются поэтапные процессы по функциональным группам реактантов, возникшим в предшествующих реакциях. Этот принцип распространен в природных процессах биосинтеза с участием ферментативных катализаторов, зачастую являющихся металло-комплексами белковых и нуклеиновых молекул. Уникальность быстротечных каскадных реакций в живых организмах привлекает внимание химиков-синтетиков на протяжении многих десятилетий. Каскадные реакции уже внедряются в практику современного органического синтеза. Одним из подклассов этих реакций являются домино и мультикомпонентные реакции (МКР), в которых участвуют три и более реагентов, способных последовательно вступать в реакции в одну препаративную стадию. Как результат в арсенал органического синтеза внедрены методологии однореакторного (*one-pot*) и «зеленого синтеза» ценных биологически активных соединений мультикомпонентными способами, в которых реализуются минимальные затраты материальных ресурсов, энергии, труда и времени. Позитивным моментом мультикомпонентных процессов в режиме *one-pot* является возможность проводить многостадийные реакции без выделения и очистки интермедиатов, способствуя снижению не только энергозатрат и ресурсов, но и химических отходов. Среди МКР продуктивными являются реакции S-нуклеофилов (SH-кислот) с карбонильными соединениями как процесс циклотиометилирования, в которых наблюдается 100%-ная атомная эффективность реагентов по атомам С и S и наряду с целевыми продуктами в качестве побочного образуется вода (Е-фактор 0,1 – 0,2) [1].

В зависимости от соотношения реагентов – H_2S и альдегидов, циклотиометилирование дает четырех-, шести- и восьмичленные оксатиацикланы **1–3** через каскад трансформаций. В случае соотношения H_2S и альдегида, 1 : 2 (метод **I**), первоначально *in situ* образуется тиосемиацеталь **A,** который реагирует со второй молекулой альдегида, давая ди(алкилметилол)сульфид **B**. Последний легко циклизуется в оксатиетан **1** с элиминированием молекулы воды. Если использовать соотношение реагентов H_2S и альдегида, равное 2 : 3 (метод **II**), то каскад реакций может осуществляться через интермедиат **A** путем последовательных трансформаций сначала с H_2S с образованием тиоацеталя **C** и далее с двумя молями альдегида с образованием интермедиата **D,** исходя из которого при нагревании образуется шестичленный 1,3,5-оксадитиан **2** в одну препаративную стадию.

ratio 1:2 (method I)

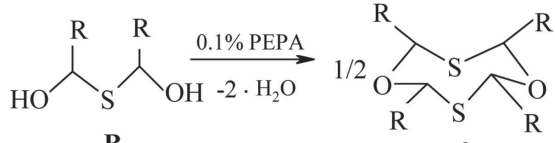


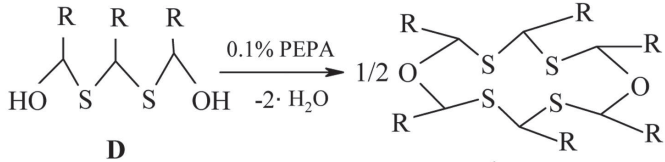
ratio 2:3 (method II)

Однореакторный (*one-pot*) синтез восьми-(**3**) и двенадцатичленных (**4**) оксатиацикланов проходит через каскад реакций в присутствии 5%мол ПЭПА, очевидно, как результат димерной циклоконденсации интермедиатов **B** или **D**:

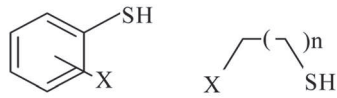
Среди O,S-гетероциклов со структурой **1–4** наиболее устойчивыми являются 1,3,5-оксадитианы **2**. Для соединений со структурами **1, 3** и **4** стабильными оказались арил-, изобутил- и трет-бутилзамещенные гетероциклы.

Для реализации гетероциклизации альдегидов с меркаптанами логично используют бифункциональные меркаптаны – это дитиолы, меркаптоспирты или аминотилы.





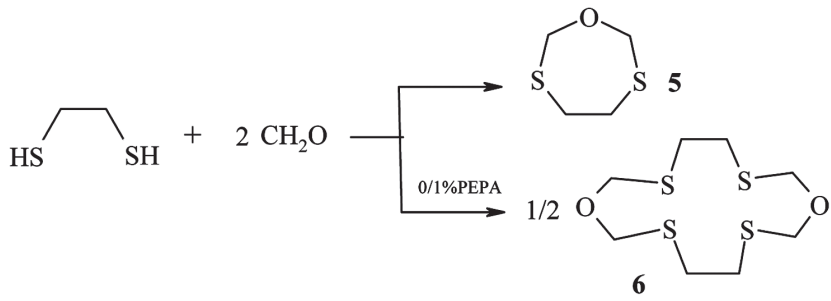
R = H, alk, Ar



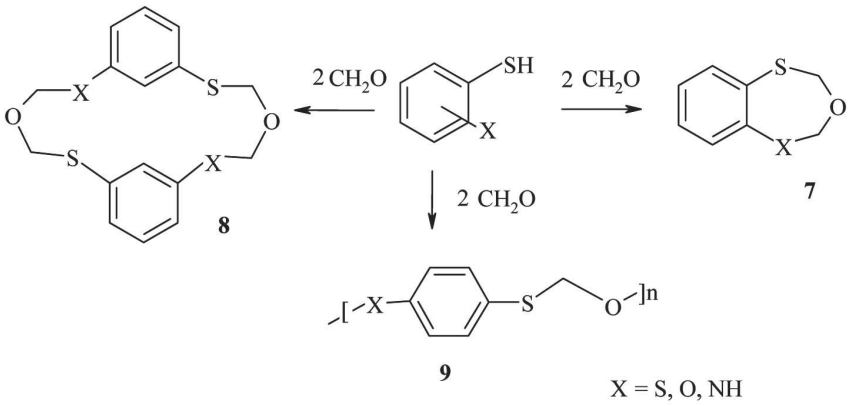
X = SH, OH, NH_2

Гетероциклизация бифункциональных тиолов с альдегидами может проходить по внутримолекулярному или по межмолекулярному маршруту.

Так, исходя из 1,2-этандитиола с формальдегидом, образуется 1,3,6-оксадитиепан **5**, а в присутствии 5%мол ПЭПА – 1,8-диокса-3,6,10,13-тетратиациклотетрадекан **6.**



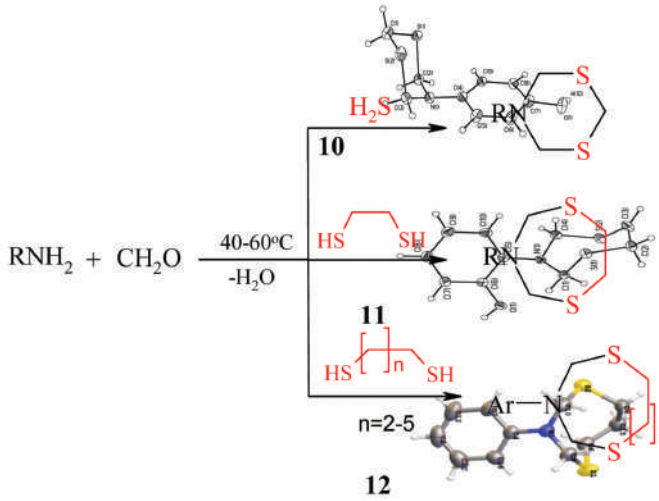
Аромататические тиолы подвергаются гетероциклизации с формальдегидом также по нескольким маршрутам: *орто*-замещенные субстраты образуют бензконденсированные семичленные гетероциклы **7** как результат внутримолекулярной гетероциклизации, *мета*-изомеры образуют макрогетероциклы – бензотиакрауны **8** вследствие межмолекулярной гетероциклизации, тогда как *пара*-изомеры образуют полимерные продукты **9**.



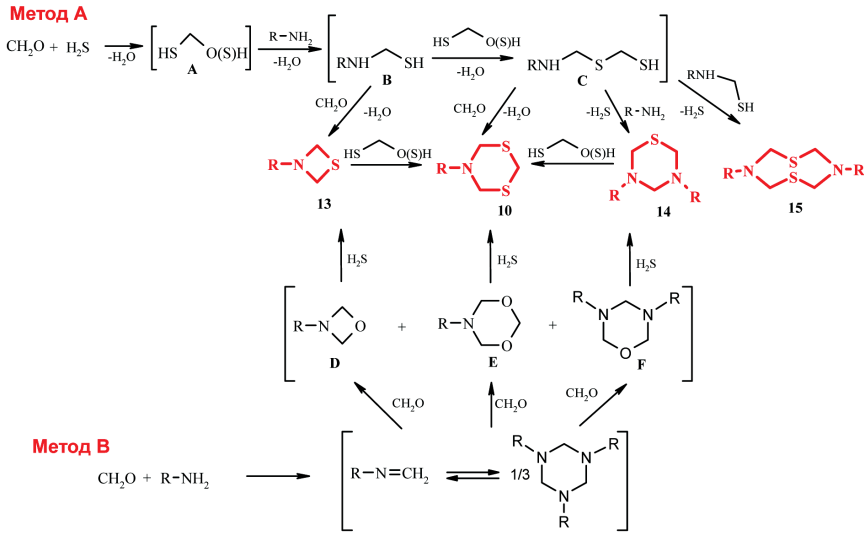
2. Каскадная гетероциклизация S-нуклеофилов (H_2S, RSH) с альдегидами и аминосубстратами

Моногетероциклы

Трехкомпонентная реакция первичных аминов с формальдегидом и S-нуклеофилами (H_2S, RSH)позиционируется как реакция тиометилирования или циклотиометилирования аминов [1]. Для моноаминов при строгом соотношении реагентов и при 40–60 °С реализуется локальная гетероциклизация с образованием в случае H_2S 1,3,5-дитиазинанов **10**, а в случае 1,2-этандитиола – 1,5-дитиа-3-азепинанов **11**, тогда как для длинноцепных дитиолов образуются дитиаазациклоалканы со структурой **12**. Кристаллические N-замещенные гетероциклы **10–12** являются стабильными соединениями с выраженными сульфатвосстанавливающими и фунгицидными свойствами [2–4].



Каскадные превращения интермедиатов с участием H_2S могут проходить по нескольким маршрутам. Первый тип превращений (метод **А**) реализуется в случае конденсации тио- и полутиоацеталя формаля **А,** предварительно полученных барботированием H_2S в водный раствор CH_2O, с амином [1].



Далее образующиеся интермедиаты **B** и **C** могут конденсироваться с реагентами в реакционной смеси с вероятностью превращения в гетероциклы **10, 13–15,** доля которых зависит от условий реакции и стабильности конечных продуктов. Наиболее стабильным являются дитиазинаны **10**.

Второй тип превращений (метод **B**) включает взаимодействие амина с формальдегидом с образованием через имин R–N=CH_2 – циклических интермедиатов **D–F**, которые далее под действием H_2S превращаются в целевые гетероциклы **10, 13–15** по типу реакции Юрьева.

Среди алифатических аминов (R= Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, Hex, Cy, Non) дитиазинаны **10** более эффективно образуются по методу **B** при 60–80 ºС, причем менее основный метиламин образует дитиазинан с большим выходом (~80%) по сравнению с другими алкиламинами. Синтез тиазитидинов **13**, тиадиазинанов **14** и дитиадиазацинанов **15** не удается осуществить со 100%-ной селективностью. Их синтез реализуется, как правило, для стерически разветвленных аминов при 0 ºС и при соответствущих стехиометрических загрузках реагентов.

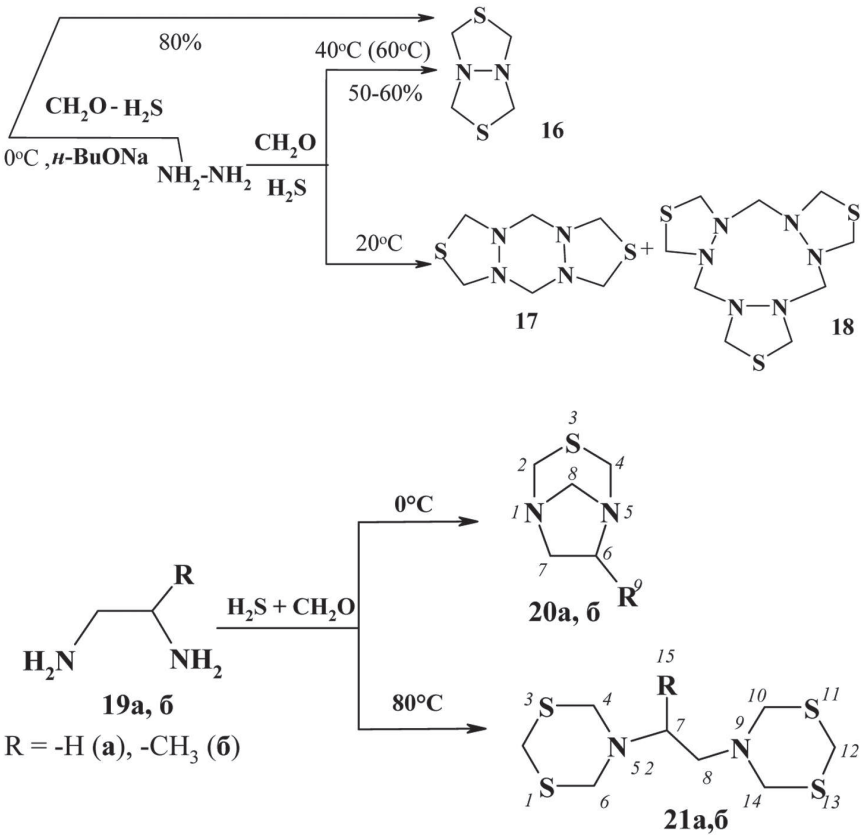
Конденсированные гетероциклы

Бифункциональные аминосубстраты открывают новые пути трехкомпонентной гетероциклизации с формальдегидом и H_2S, а именно синтез конденсированных гетероциклов.

Реакцией гидразина с CH_2O и H_2S при соотношении реагентов NH_2NH_2-CH_2O-H_2S, равным 1:6:4, при 40–60 °С образуется [1,3,4]-тиадиазоло-[3,4-c]1,3,4-тиадиазол **16** с высокой селективностью (выход 50–60 %) [1]. Оказалось, что направление реакции зависит от температуры и *pH* реакционной среды: при 20 °С образуются аннелированные три- и тетрациклические продукты **17, 18** как результат межмолекулярной гетероциклизации**,** а при 0 °С в присутствии *н*-BuONa продукт **16** образуется с выходом более 80 %.

Аналогично циклотиометилированием 1,2-этандиамина (**19а**) и 1,2-пропандиамина (**19б**) с помощью CH_2O и H_2S при 0 ºС в водноорганической среде селективно получены 3-тиа-1,5-диазабицикло[3.2.1] октан (**20а**) и 6-метил-3-тиа-1,5-диазабицикло[3.2.1]октан (**20б**) с выходами 85 и 87% соответственно [5].

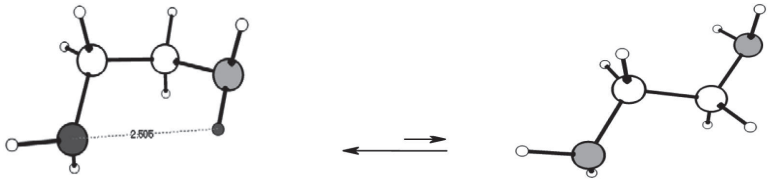
При повышении температуры до 80 ºС из 1,2-этандиамина (**19а)** образуется исключительно 1,2-*бис*-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)этан (**21а)**



с выходом 65%, а из 1,2-пропандиамина (**19б)** – 1,2-*бис*-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)-1-метилэтан (**21б**) с выходом 73%.

Очевидно, хемоселективность циклотиометилирования диаминов при 0 ºС и 80 ºС связана со смещением конформационного равновесия исходного 1,2-диамина и образующихся в ходе реакции интермедиатов.

Согласно литературным данным, 1,2-этандиамин (**1а)** существует в виде смеси конформеров (**19а'**) и (**19а''**) с преобладанием *син*-клинального конформера (**19а'**) (n=0,77) относительно центральной связи С-С как в газовой фазе, так и в водном растворе [6].

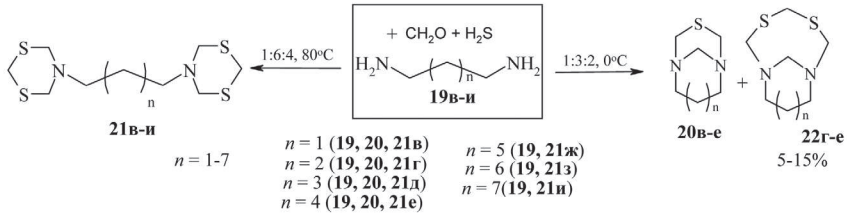


19а' **19а"**

Из двух возможных конформеров более стабилен *цис*-ротамер* с водородной связью типа NH-N. Естественно при 0 ºС диамин преимущественно смещается в сторону наиболее энергетически выгодного*цис*-конформера **19а'**, давая конденсированные гетероциклы в реакциях с H_2S и CH_2O.

Данное предположение подтверждается расчетом энергии вращения вокруг C-N связи *abinitio*[7], а также выполненными DFT-расчетами (B3LYP/6-31G(d,p)), согласно которым $\Delta E_{sc\text{-}ap}$=1,2 ккал/моль, φ*(N-C-C-N)*=57,7°. Замена атома водорода при C(2) на метильную группу не изменяет конформационный состав в 2-метилэтилендиамине **19б** ($\Delta E_{sc\text{-}ap}$=1,8 ккал/моль, φ*(N-C-C-N)*=57,3°). Таким образом, смещение конформационного равновесия в сторону конформера **19а'** при 0 °С позволяет предположить, что образование 3-тиа-1,5-диазабицикло[3.2.1]октана происходит в соответствии с принципом наименьшего движения, а именно конформация образующегося продукта аналогична конформации реагирующего изомера.

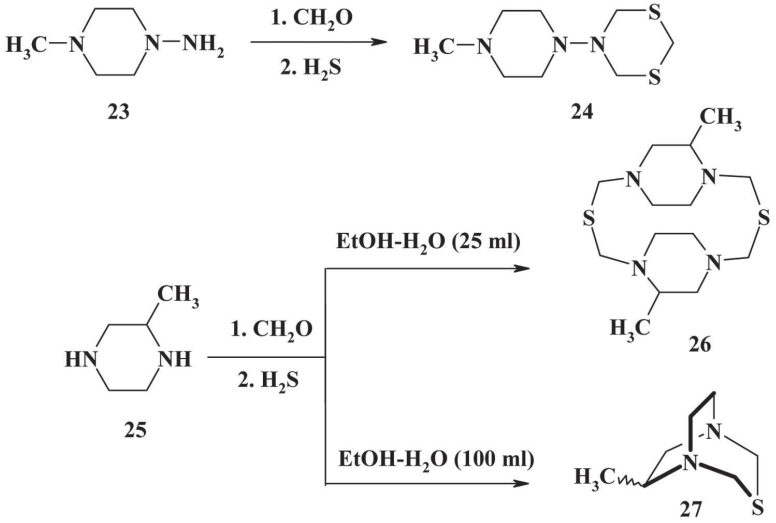
Закономерности этой методологии носят общий характер. Так, при взаимодействии других алифатических диаминов **19в-и** с CH_2O и H_2S, взятых в соотношении 1:6:4 и температуре 80 °С, образуются α,ω-*бис*-(1,3,5-дитиазинан-5-ил)алканы **21в-и**



*Конформация NH_2-групп обозначены относительно неподеленной электронной парой (НЭП) атомов азота.

Вышеописанная реакция при 0 ºС и соотношении (**19в-е**: CH_2O:H_2S, 1:6:4) приводит к образованию наряду с 3-тиа-1,5-диазабицикло[n.3.1]алканами **20а-е** в небольших количествах дитиадиазабицикланы **22в-е** (~ 5–15%), которые удалось идентифицировать с помощью ГХ-МС.

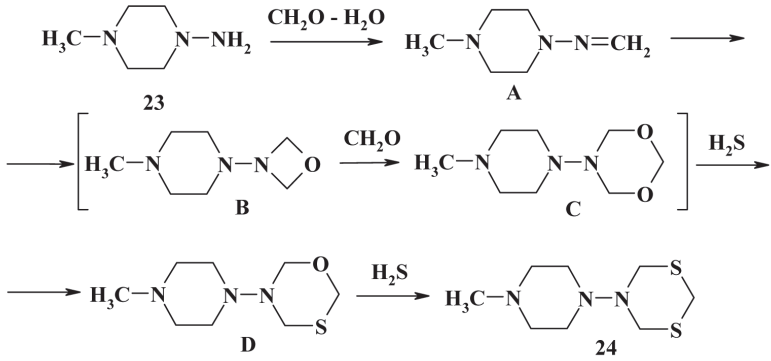
Результативной является реакция пиперазин-1-иламина **23** по методу **В** в растворе этанола с водным раствором формальдегида (12%) в мольном соотношении 1:3 при 0 ºС с последующим барботажем в реакционную смесь избыточного количества H_2S (~3 моль). В результате образуется кристаллический продукт **24** с выходом ~80%. [8]. Использование данной методологии тиометилирования для 2-метилпиперазина **25,** имеющего две вторичных аминогруппы, приводит к образованию 6,13-диметил-3,10-дитиа-1,5,8,12-тетраазатрицикло[10.2.2.$2^{5,8}$]октидекана **26** – продукта межмолекулярной гетероциклизации двух молекул субстрата **25**, четырех молекул CH_2O и двух молекул H_2S [8].



С целью проведения внутримолекулярной гетероциклизации соединения **25** применен прием сильного разбавления (в 5 раз) реакционной смеси. В этих условиях селективно происходило формирование 6-метил-3-тиа-1,5-диазабицикло[3.2.2]нонана **27**. В масс-

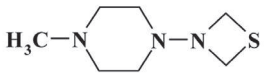
спектрах для всех соединений наблюдаются пики молекулярных ионов. Характерно, что для бицикла **5** фиксируются два соединения с молекулярным ионом [M] cm/z 180. Вероятно, вследствие пространственной изомерии метильной группы образуются *a* и *e* изомеры. Действительно, в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C проявляются по два сигнала: в области δ_H 0,98 и 1,05 м.д. протонов метильной группы и в области δ_C 13,9 и 16,5 м.д. атомов углерода метильной группы. В спектре ЯМР ^{1}H также наблюдается мостиковые этиленовые протоны, которые резонируют в виде дублетов в области 3.90 и 4.75 м.д. Однако для гетероциклов **24** и **26** вследствие быстрой инверсии циклов протоны в ядрах резонируют в виде синглетов.

МКР тиометилирования является каскадным процессом и включает несколько стадий. Контроль за ходом реакции осуществлен методом ГХ-МС. Состав промежуточных продуктов определен путем отбора проб реакционный смеси в течение двух часов. Установили, что первоначально амин **23** с CH_2O образует имин **A** (m/z 127.156), который далее подвергается циклоконденсации с CH_2O сначала до оксазетидина **B** (m/z 167.100) и далее до диоксазинана **C** (m/z 187.103). Этот процесс реализуется при 0 ºC примерно в течение одного часа. Последующий барботаж H_2S в реакционную смесь приводит к последовательной замене атомов кислорода в диоксазинане **C** на атомы серы по типу реакции Юрьева [7] с получением сначала окстиазинана **D** (m/z 203.107), и затем целевого дитиазинана **3** (m/z 219.107). Для полной конверсии интермидиатов **C** и **D** в продукт **24** требуется продолжительный барботаж H_2S. В этой связи в реакции используется избыточное количество H_2S (~3 моль).



23 A B C D 24

При барботаже H_2S в реакционной смеси в небольшом количестве зафиксирован тиазетидин **28** с m/z 173.103 .



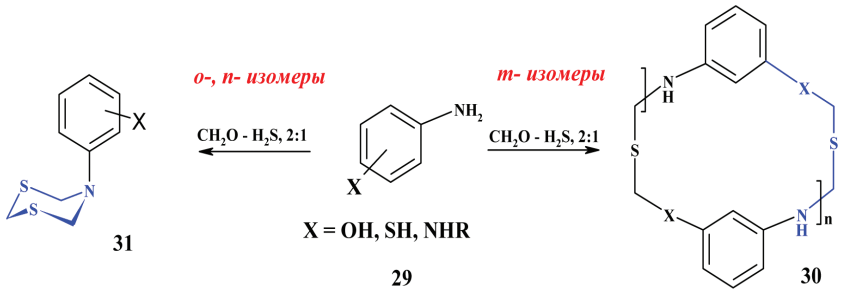
28

Как видно, при *one-pot* тиометилировании аминосубстратов **23** и **25** с CH_2O и H_2S реализуется каскадный процесс: циклоконденсация аминов с формальдегидом с образованием диоксациклоалканов, которые под действием H_2S превращаются в дитиациклоалканы по типу реакции Юрьева.

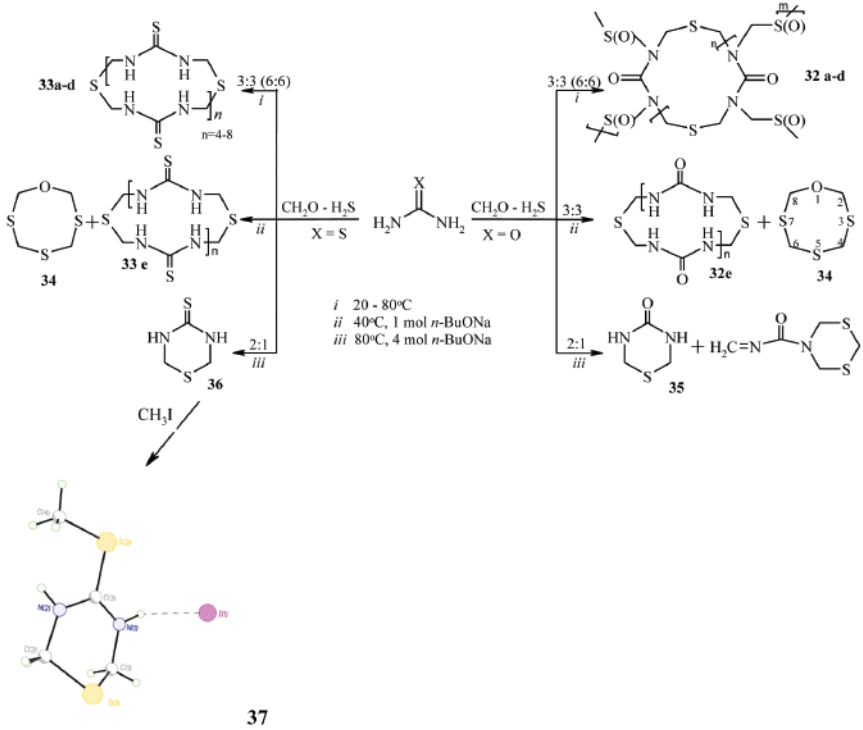
Полученные би-(**24, 27**) и три-(**26**)-ядерные гетероциклы, содержащие в кольцах гетероатомы *N* и *S*, оказались перспективными адсорбционными ингибиторами коррозии вследствие их способности к образованию как ван-дер-ваальсовых так и ковалентных связей с поверхностью металла [8].

Макрогетероциклы

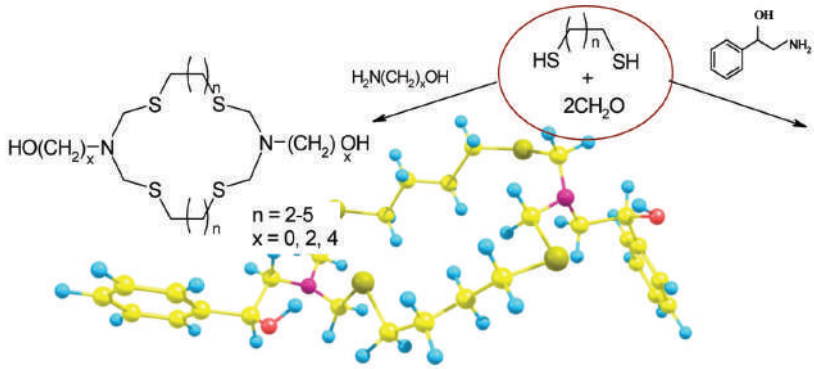
Межмолекулярная каскадная гетероциклизация на базе циклоаминометилирования бифункциональных аминов открывает уникальный путь к макрогетероциклическим гетероатомным продуктам. Впервые эти каскадные реакции были проведены с участием *мета*-гидрокси-, меркапто- и аминозамещенных анилинов **29** под действием смеси CH_2O-H_2S, 2:1 с образованием макрогетероциклов **30** [9,10]. *Орто*- и *пара*-изомеры подвергаются гетероциклизации локально по аминогруппе до дитиазинанов **31**.



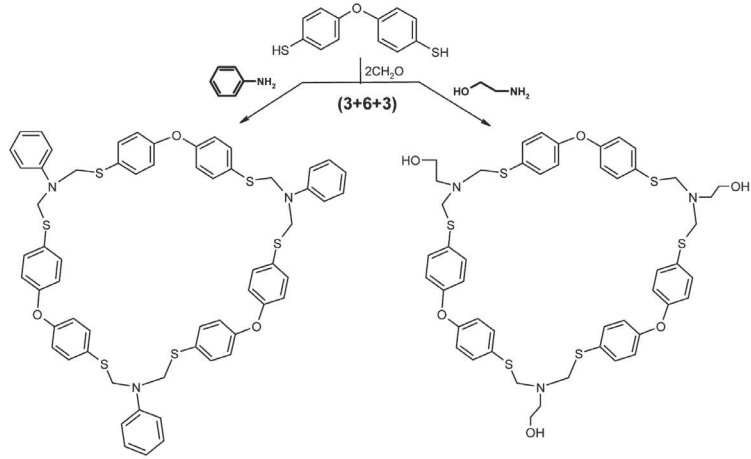
Аналогично проходит межмолекулярная гетероциклизация мочевины или тиомочевины со смесью CH_2O-H_2S. В зависимости от условий реакции (температура, *pH*-среда) образуются макрогетероциклы с разной степенью циклоолигомеризации **32–34.** Реакция в присутствии 4-мольного избытка *n*-BuONa дает 1,3,5-тиадиазинаны **35**, **36.** Последний под действием CH_3I превращается в метилсульфониевую соль **37** [10, 11]



Оригинально подвергаются межмолекулярной гетероциклизации дитиолы с CH_2O и алифатическими аминоспиртами по типу циклоконденсации (2+4+2) [12].



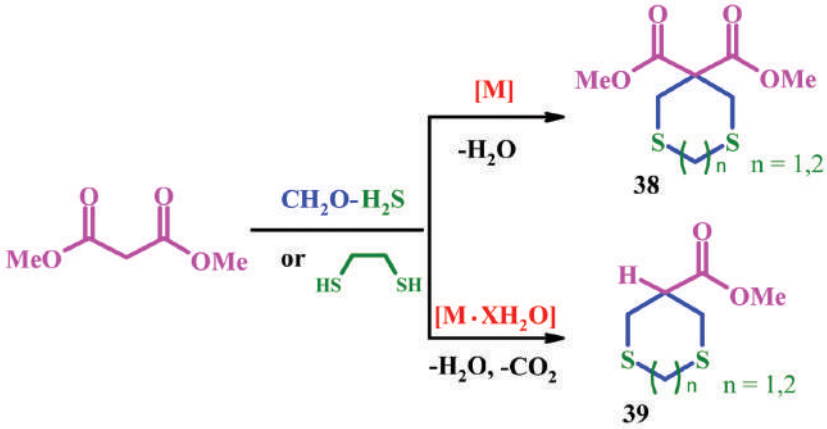
Для ароматических дитиолов межмолекулярная гетероциклизация проходит по типу (3+6+3) [12]:



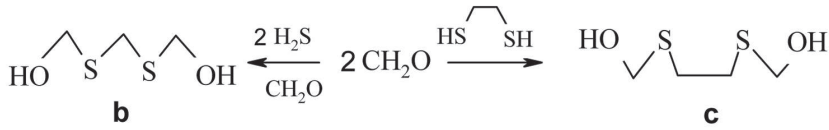
3. Каскадная гетероциклизация S-нуклеофилов (H_2S, RSH) с альдегидами и 1,3-дикарбонильными СН-кислотами

Не все 1,3-дикарбонилные соединения способны участвовать в процессах циклометилирования ввиду того, что для некоторых характерна кето-енольная таутомерия, например, для алифатических дикетонов. В результате в реакции с CH_2O и S-нуклеофилами участвует только один альфа-протон, давая сшитые бис-дикетоны с метилен сульфанильными звеньями [13].

Однако малоновый эфир при действии смеси CH_2O-S-нуклеофил (H_2S, 1,2-этандитиол) в присутствии кислот Льюиса или их кристаллогидратов образует гетероциклы со структурой **38** и **39** [13].

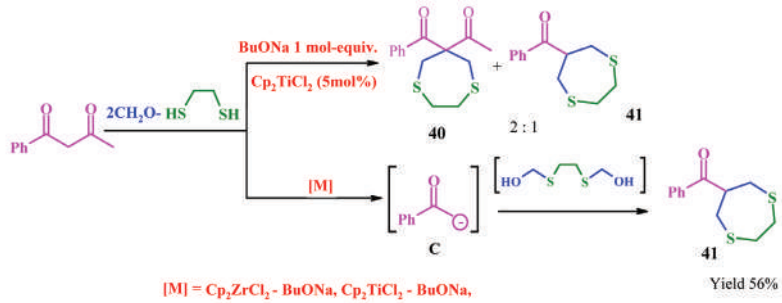


Каскад реакций включает первоначальное образование семи тиоацеталей формаля **b** или **c**, которые выступают в качестве электрофильных агентов:



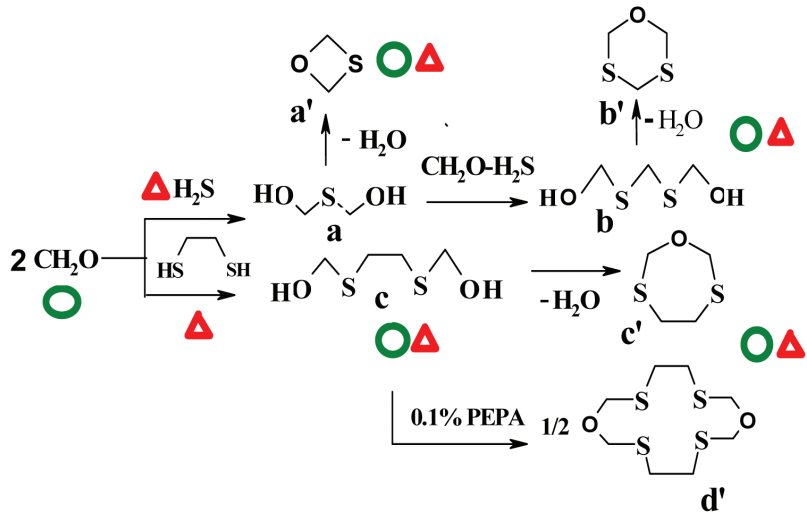
Интермедиаты **b** и **c** как бифункционалные электрофилы реагируют по альфа-углеродному центрумалонового эфира, осуществляя процесс гетероциклизации.

При использовании тандемных катализаторов BuONa-Cp_2TiCl_2 или BuONa-Cp_2ZrCl_2 реализуется гетероциклизация бензоилацетона с образованием 1,4-дитиепанов **40, 41.** Последний образуется вследствие протекания параллельной реакции ретроальдольного расщепления с образованым интермедиата **C** [14]:



Заключение

Таким образом, каскадное циклотиометилирование сероводорода или дитиолов с альдегидами (на практике чаще используется формальдегид CH_2O) проходит через образование ациклических реагентов **a–c**, которые с отщеплением молекулы воды легко циклизуются в гетероциклические реагенты **a'–d'**



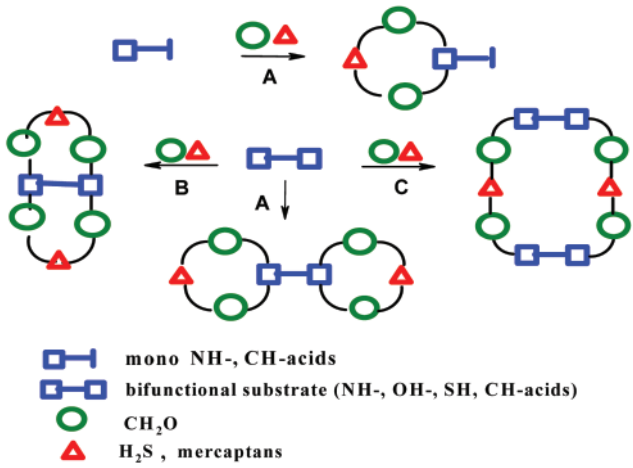
Если условно обозначить реагенты **a–c** или **a'–d'** как ○ △, то МКР с их участием и NH или CH-кислотами реализуется по различ-

ным маршрутам в зависимости от количества и взаимного расположения функциональных групп в субстратах:

– локальная гетероциклизация по функциональной группе с образованием моно- или бис-гетероциклов (путь **A**);

– внутримолекулярная гетероциклизация по двум функциональным группам с образованием конденсированных гетероциклов (путь **B**);

– межмолекулярная гетероциклизация бифункциональных субстратов с образованием макрогетероциклов (путь **C**).



Исследование выполнено при поддержке проектов 17-43-020292 РФФИр_а и МО 4.6007.2017/8.9

Литература

1. *Кунакова Р.В., Ахметова В.Р.* Металлокомплексный катализ и мультикомпонентные реакции в химии органических соединений серы. Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2015. – 248 с.

2. Патент РФ 2206726. Средство для подавления роста сульфатвосстанавливающих бактерий / У.М. Джемилев, Р.С. Алеев, Ю.С. Дальнова, Р.В. Кунакова, С.Р. Хафизова. 2003. Бюл. изобрет. № 17.

3. *Akhmetova V.R., Rakhimova E.B., Galimzyanova N.F., Ibragimov A.G.* Synthesis and biological activity of five-, six- and seven-membered *S,N*-containing saturated heterocycles // Bioactive Heterocycles: Synthesis and Biological Evaluation (Chapter 5). Ed. By K.L. Ameta, R.P. Pawar and A.J. Domb. Nova Science Publishers, Inc. USA. 2013. – P. 97–115.

4. *Ахметова В.Р., Рахимова Е.Б.* Однореакторное циклотиометилирование аминов – эффективный метод синтеза пяти-, шести-, семи- и восьмичленных насыщенных *S,N*-гетероциклов // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50, вып.12. – С. 1727–1749.

5. *Akhmetova V.R., Vagapov R.A., Nadyrgulova G.R., Kunakova R.V., Dzhtmilev U.M. /* Synthesis of thiadiazabicyclanes and bis-1,3,5-dithiazinanes by cyclothiomethylation of of aliphatic diamines with H_2S and CH_2O // Tetrahedron. – 2007. –V. 63. – P. 11702–11709.

6. *Abraham R.J., Hudson B.D., Thommas W.A.* Diethyl (Z,Z)-3,3'-(etane-1,2-diyldiimino)dibut-2-enoate // J. Chem. Soc. Perkin Trans. Part II. – 1986. – № 10. – P. 1635–1640.

7. *Вагапов Р.А.* Циклотиометилирование алифатических диаминов в реакции с H_2S и альдегидами: дис. …канд. хим. наук / Институт нефтехимии и катализа РАН. – Уфа, 2009. – 141 с.

8. *Meften M.J., Abdulnabi A.S., Akhmetova V.R. and Mavletov M.V.* Some New Heterocyclic Compounds By Domino Reactions, and Study Them as Corrosion Inhibitors// Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences Synthesis. – 2014. – V. 5(6). – P. 1087–1095.

9. *Akhmetova V.R., Khabibullina G.R., Rakhimova E.B., Vagapov R.A., Khairullina R.R., Niatshina Z.T., Murzakova N.N.* Multicomponent reactions of amines with aldehydes and H_2S as efficient rout to heterocycles and thiazamacrocycles // Mol. Divers. – 2010. – V. 15. – P. 463–471.

10. *Ахметова В.Р., Хабибуллина Г.Р., Кунакова Р.В.* Сероводород. Перспективы применения в синтезе гетероциклов. – Уфа: Гилем, Башк. энцикл. – 2016. – 148 с.

11. *Akhmetova V.R., Khairullina R.R., Bushmarinov I.S., Tyumkina T.V., Yanybin V.M.* Multicomponent reactions of urea and its derivatives with CH_2O and H_2S in the synthesis of 1,3,5-thiadiazinane-4-(thi) ones and macroheterocycles // Arkivoc. – 2011. – V. VIII. – P. 149–162.

12. *Khabibullina G.R., Akhmetova V.R., Abdullin M.F., Tyumkina T.V., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M.* Multicomponent reactions of amino alcohols with CH_2O and dithiols in the synthesis

of 1,3,5-dithiazepanes and macroheterocycles // Tetrahedron. – 2014. – V. 70. P. 3502–3509.

13. *Ахметова В.Р., Ахмадиев Н.С., Ибрагимов А.Г.* Каталитические мультимолекулярные реакции 1,3-дикарбонильных СН-кислот с CH_2O, S- и N-нуклеофилами (обзор) // Изв. АН. Сер. хим. – 2016. – № 7. – С. 1653–1666.

14. *Ахметова В.Р., Ахмадиев Н.С.* Каскадное амино-, окси- и тиометилирование дикарбонильных СН-кислот. – LambertAcademic-Publishing, 2017. – 100 с.

СИНТЕЗ ГЕКСАГИДРОПИРИМИДИНОВ ПО РЕАКЦИЯМ МАННИХА И БИДЖИНЕЛЛИ

Д.Р. Латыпова, Э.Р. Ишмияров, Н.Н. Гибадуллина, В.А. Докичев

Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Биологически активные вещества, содержащие гексагидропиримидиновый фрагмент, обладают противоопухолевой, цитотоксической, антибактериальной, антимикробной, антиаритмической и противовирусной (гепатит С) активностями [1–5]. Так, например, изокумарин PJS, содержащий в своей структуре гексагидропиримидиновое кольцо, (выделен из BacillussubtilisPJS), проявляет антимикробную, фунгицидную и цитотоксическую активности. Гексагидропиримидиновый фрагмент содержится в алкалоидах *tetraponerines*, *verbamethine* и *verbametrine* [6].

К наиболее эффективным способам построения гексагидропиримидинового цикла относится конденсация СН-кислот с альдегидами и аминами по реакции Манниха [7–24], а также взаимодействие мочевины или тиомочевины с альдегидами и 1,3-дикарбонильными соединениями по реакции Биджинелли [25–40]. Эти методы представляют особый интерес как однореакторные способы синтеза достаточно сложных гетероциклических систем, способные протекать в условиях многократной конденсации без наработки и выделения промежуточных соединений.

Синтез гексагидропиримидинов по реакции Манниха

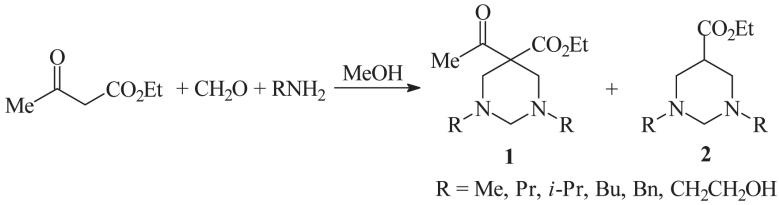
Открытая в 1912 году Карлом Маннихом реакция аминометилирования енолизующихся карбонильных соединений с образованием β-аминокарбонильных соединений широко применяется в синтезе гетероциклических соединений.

В классическом варианте реакция Манниха – трехкомпонентная конденсация, в которой участвуют соединение с подвижным атомом водорода (СН-кислота), альдегид (чаще формальдегид) и первичный

амин. Варьируя условия реакции и строение исходных реагентов, можно получать полифункциональные азотсодержащие гетероциклы самого разнообразного строения: диаминопропаны, тетрагидрооксазины, гексагидропиримидины, 3-аза-, 3,7-диазабицикло[3.3.1] нонаны и т.д.

Обширный цикл работ по синтезу производных гексагидропиримидина посвящен использованию нитросоединений (моно- и динитроалканы, нитроспирты, нитроальдегиды, нитрокетоны, нитроамины, непредельные нитросоединения, эфиры нитрокарбоновых кислот) в качестве СН-кислот в реакции Манниха [7–12].

В данном обзоре наиболее подробно представлено использование 1,3-дикарбонильных соединений в синтезе гексагидропиримидинов в условиях реакции Манниха. В работе [13] взаимодействием ацетоуксусного эфира, формальдегида и первичных аминов при 65 °С получены 5-моно- и 5,5-дизамещенные гексагидропиримидины **1** и **2** с выходами до 92%.



1 **2**

R = Me, Pr, *i*-Pr, Bu, Bn, CH_2CH_2OH

Схема 1

Авторы отмечают, что при использовании изопропиламина наблюдается селективное образование 5-этоксикарбонилгексагидропиримидина **2** (77%), а при применении бензиламина гетероцикла **1** (92%). Вероятно, соединения **2** образуются в результате отщепления ацетильной группы по механизму ретроальдольного распада на стадии формирования структуры гексагидропиримидина.

A. Saleh с соавторами [14] исследовал реакцию 1,3-дикарбонильных соединений с формальдегидом и первичными аминами в присутствии каталитических количеств $FeCl_3$ в среде дихлорметана при комнатной температуре. При каталитическом взаимодействии ацетоуксусного эфира или ацетилацетона с водным раствором формальдегида и первичными аминами наблюдалось образование гексагидропиримиди-

динов **3–7** с выходами 81–89%. Следует отметить, что при использовании дибензоилметана, наблюдается отрыв одной бензоильной группы с образованием продуктов **8–15** с выходами 69–86%.

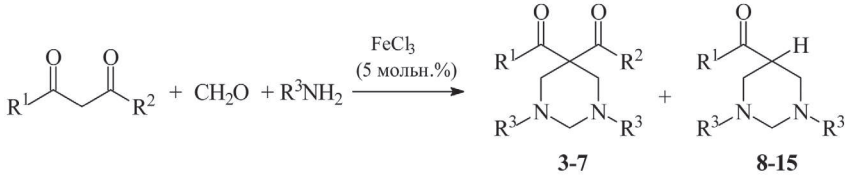


Схема 2

На основе реакции синтезированных гетероциклов **3–7** с гидразином, фенилгидразином или гидроксиламином в абсолютном этаноле при комнатной температуре был предложен удобный метод получения 4-аминометилпиразола и 4-аминометилизоксазола с выходами 66–90% [15].

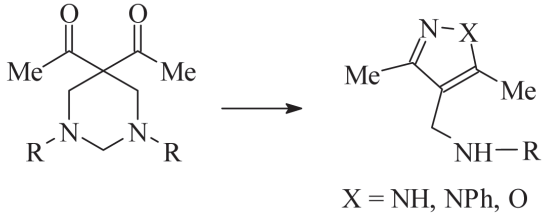
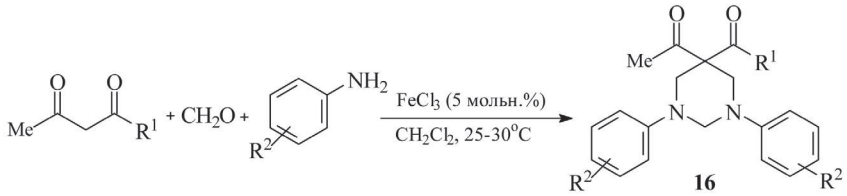


Схема 3

Применение $FeCl_3$ в качестве катализатора в реакции 1,3-дикарбонильных соединений, формальдегида и ароматических аминов позволяет получать N,N-диарил-1,3-гексагидропиримидины **16** практически с количественными выходами [16]. Среди возможных катализаторов реакции исследовали $AlCl_3$, $ZnCl_2$, $SnCl_2$, AcOH, H_3BO_3 и HCl. Авторами предложен вероятный механизм образования гексагидропиримидинового цикла **16**, согласно которому 1,3-дикарбонильное соединение подвергается двум последовательным реакциям α-аминометилирования по α-углеродному атому, с последующим

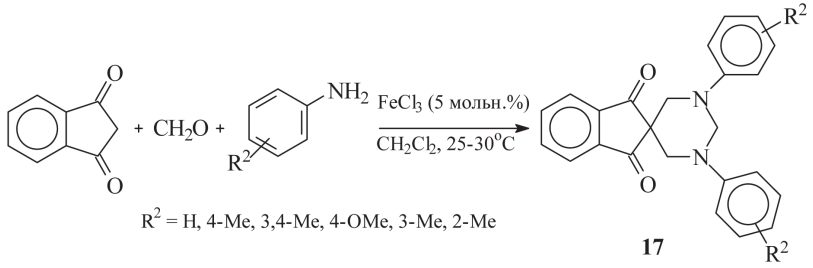
взаимодействием образовавшегося 1,3-диамина с молекулой формальдегида. Кислая природа $FeCl_3$ может способствовать энолизации как 1,3-дикетона, так и β-кетоэфира.



R^1 = OEt, OMe, Ph, O-allyl; R^2 = H, 2-Me, 3-Me, 4-Me, 4-OMe

Схема 4

На основе предложенного метода из индан-1,3-диона были получены спироциклические производные гексагидропиримидина **17** с выходами 61–77% [16].



R^2 = H, 4-Me, 3,4-Me, 4-OMe, 3-Me, 2-Me

Схема 5

В работе [17] показано, что супермагнитный Fe_3O_4 является эффективным катализатором однореакторного синтеза 5,5-дизамещенных гексагидропиримидинов и их спироаналогов. Катализатор легко отделяется с использованием внешнего магнита и может быть использован до 10 раз без потери каталитической активности.

Спироциклические гексагидропиримидины **18–21**, содержащие циклогексаноновый фрагмент, получены в результате взаимодействия 2-ацетилциклогексанона, формальдегида и анилинов с использованием диазабициклоундецена (DBU) в качестве основания [18] в среде этанола. Выходы продуктов реакции составили 61–79%.

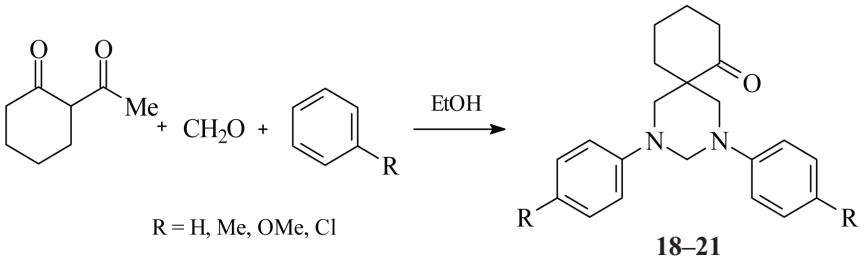
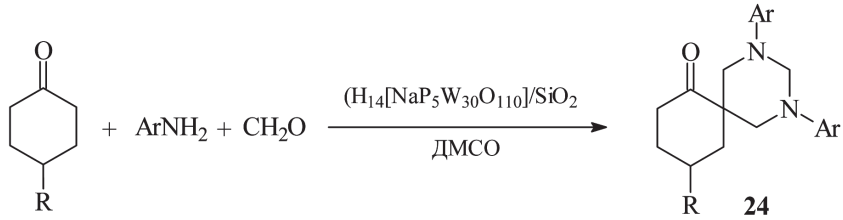


Схема 6

Китайскими учеными [19] предложен метод синтеза спироциклических гексагидропиримидинов на основе реакции циклогексанонов **22** с ароматическими аминами и формальдегидом в присутствии (S)-пролина. В ходе предварительных исследований было выявлено, что оптимальными условиями реакции являются: мольное соотношение исходных реагентов **22** :$ArNH_2$:CH_2O = 1 : 3 : 6, ДМСО, комнатная температура, 30 ч. Выходы **23** при этом составляют 73–80%.



R = H, Me; Ar = Ph, 4-MeC_6H_4, 3,4-$(Me)_2C_6H_3$, 3-ClC_6H_4, 4-BrC_6H_4

Схема 7

По предлагаемому авторами механизму, енамин, образующийся из циклогексанона **22** и (S)-пролина, дважды последовательно проходит стадию α-аминометилирования по α-углеродному атому. Далее следует конденсация замещенного 1,3-диаминопропана с формальдегидом, приводящая к образованию спирогексагидропиримидина **23**.

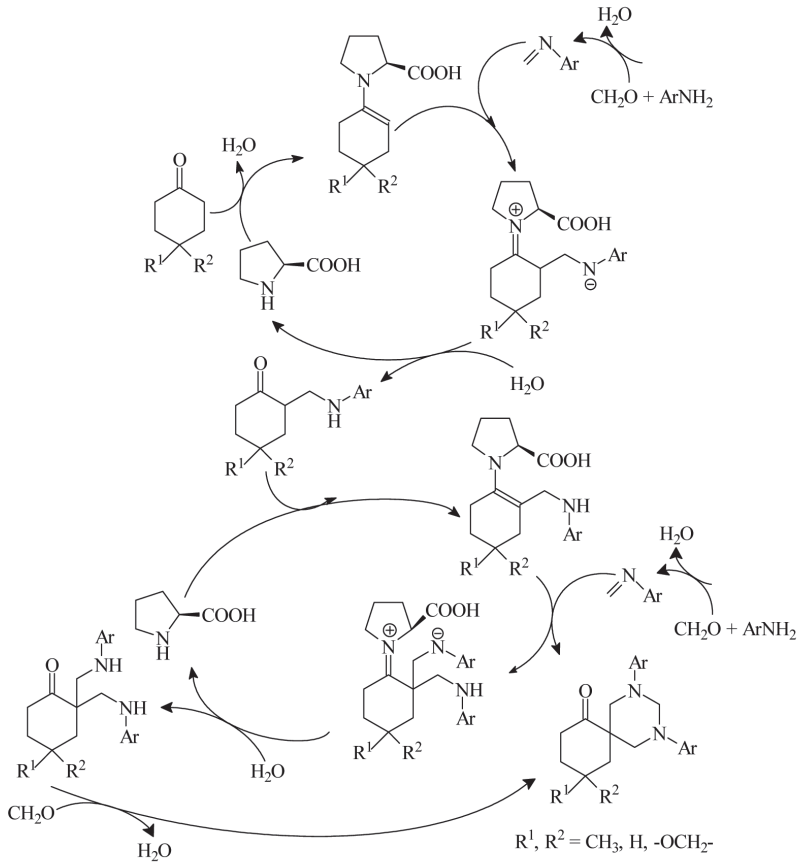


Схема 8

В работе [20] предложен новый каталитический метод синтеза 1,3-диарил-5-спирогексагидропиримидинов из циклогексанона, формальдегида и различных анилинов в присутствии каталитических количеств наноструктурированного $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$, нанесенного на SiO_2 (схема 9). К основным достоинствам использования данного катализатора авторы относят возможность повторного его использования, экологичность, простоту процедуры обработки и высокие выходы продуктов реакции.

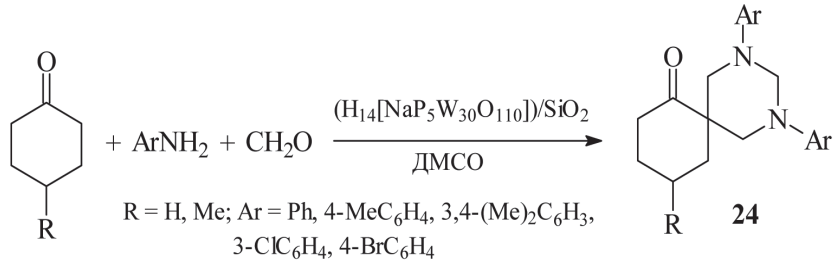


Схема 9

Практически с количественным выходом образуются спиро-[индолин-3,5'-пиримидин]-2-оны и спиро[инден-2,5'-пиримидин]-1(3*H*)-оны (схема 10) при использовании гибридного катализатора на основе (S)-пролина и алюмосиликатного геля, полученного на основе аддитивного технологического метода [21]. Реакция протекает в мягких условиях, а выходы спироциклических гексагидропиримидинов достигают 94%.

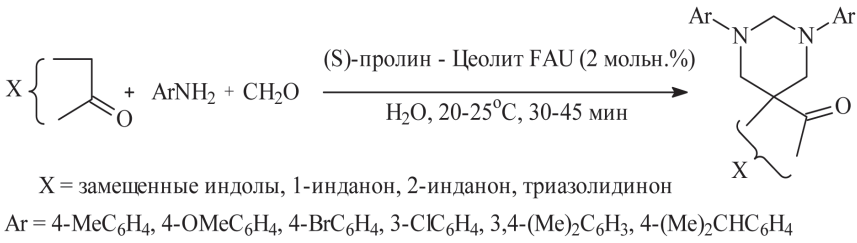


Схема 10

Спироциклические гексагидропиримидины **26** с выходами 50–80% получены по реакции циклоконденсации циклических кетонов, формальдегида и ароматических аминов при использовании каталитических количеств $In(OTf)_3$ [22]. Преимуществами данной методологии является высокая атомная эффективность, простота метода и возможность использования катализатора повторно без потери его каталитической активности.

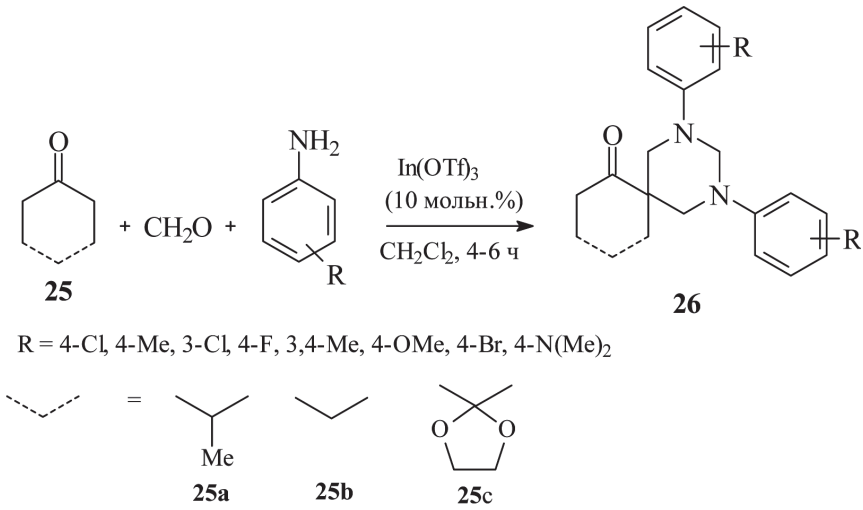
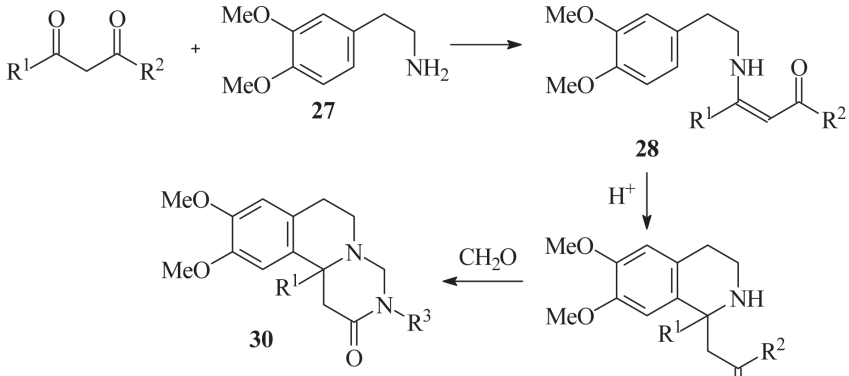


Схема 11

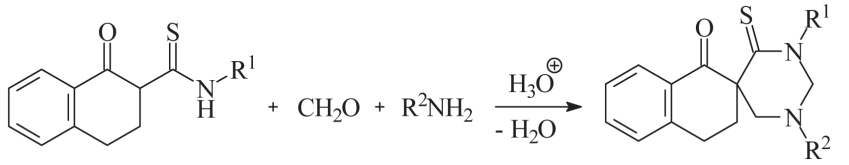
Авторы работы [23] предложили метод синтеза 1,1-пиримидо[6,1-а]изохинолин-2-онов **30** из гомовератриламина **27** по реакции Пикте–Шпенглера. По существу, реакция Пикте–Шпенглера является внутримолекулярной реакцией Манниха и протекает по механизму электрофильного замещения в ароматическом кольце. Мы сочли уместным упомянуть ее в этой главе. Образующееся из гомовератриламина **27** и 1,3-дикарбонильного соединения основание Шифа **28** циклизуется после протонирования в изохинолин **30**. Обнаружено, что циклизация 1,1-дизамещенных тетрагидроизохинолинов успешно проходит только при использовании ортофосфорной и метансульфокислот. Другие кислоты (AcOH, HCO_2H, HCl и CF_3SO_3H) либо не оказывают влияния на енамин, либо вызывают расщепление C-N связи енамина, приводя к восстановлению первоначального амина и 1,3-дикарбонильного соединения.

Однореакторной трехкомпонентной конденсацией производных тиоамида, аминов и формальдегида в присутствии спиртового раствора соляной кислоты в качестве катализатора получены спироциклические гексагидропиримидины **31–38** [24].



R^1 = Me, Ph; R^2 = Me, Ph, OEt, NH_2, NHC_6H_5, NH-4-$C_6H_4NO_2$, NH-2-тиазолил, NEt_2; R^3 = H, Ph, 4-$C_6H_4NO_2$, 2-тиазолил

Схема 12



R^1 = Me, Ph

R^2 = Me, *n*-Pr, Bu^i, Bn, 3-$PyCH_2$

Схема 13

Аналогичным образом взаимодействует тиоамид **39**, содержащий циклический β-дикетоновый фрагмент, давая с выходом 65% полифункционализированный спироциклический гексагидропиримидин **40**.

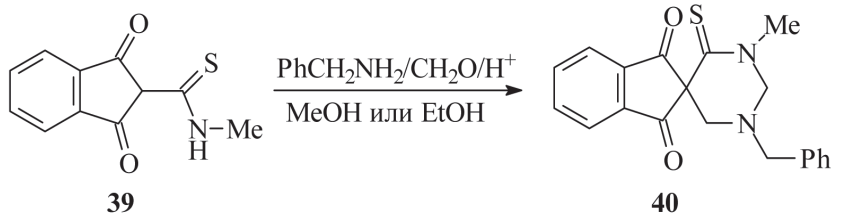


Схема 14

Синтез гексагидропиримидинов по реакции Биджинелли

В 1891 году итальянский химик Биджинелли предложил вариант построения пиримидинового кольца, основанный на использовании β-дикарбонильных соединений в качестве поставщиков двухуглеродного фрагмента по приведенной ниже ретросинтетической схеме, в которой одна из карбонильных групп остается незатронутой. Позднее этот метод синтеза пиримидиновых структур получил название реакции Биджинелли. В качестве исходных реагентов обычно используются β-дикарбонильное соединение, альдегид и мочевина [25].

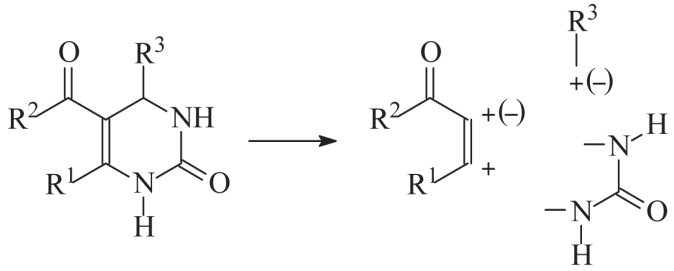
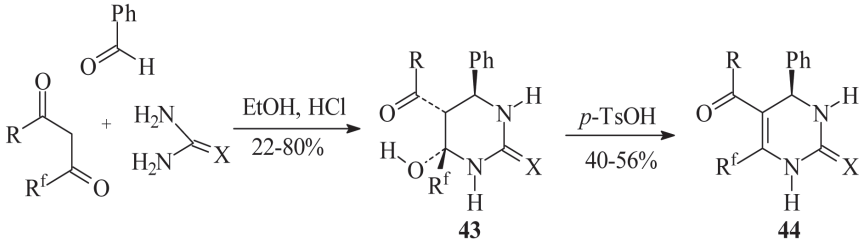


Схема 15

Привлекательность реакции Биджинелли состоит в простоте введения в гексагидропиримидиновый цикл заместителей, легко превращаемых в различные функциональные группы, перспективные для дальнейших синтетических превращений. В классическом варианте (катализатор – HCl, растворитель – EtOH) эта однореакторная реакция обычно протекает с невысокими выходами (20–50 %) и требует продолжительного времени (15–20 ч). В настоящее время известно большое количество публикаций, описывающих улучшенные методики, которые, по сути, являются модификациями классического однореакторного синтеза Биджинелли. В этих методах варьируются исходные реагенты (дикарбонильное соединение, альдегид или мочевина), катализаторы и растворители.

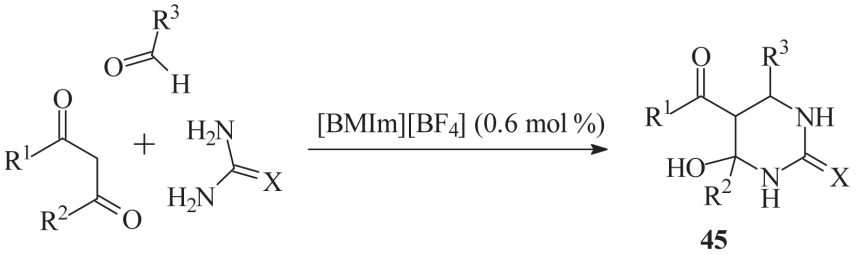
Реакция Биджинелли [26] мочевины или тиомочевины с бензальдегидом и фторпроизводными ацетоуксусного эфира в мольном соотношении 2 : 2 : 3 в среде этанола в присутствии соляной кислоты при 4 °С в течение 6 ч дает полизамещенные гексагидропиримидины **43**, дегидратация которых приводит к 3,4-дигидропиримидинам **44**.



X = O, S; R^f = HCF_2, CF_3, $H(CF_2)_2$, C_3F_7, C_4F_9; R = Me, Ph, OMe, OEt

Схема 16

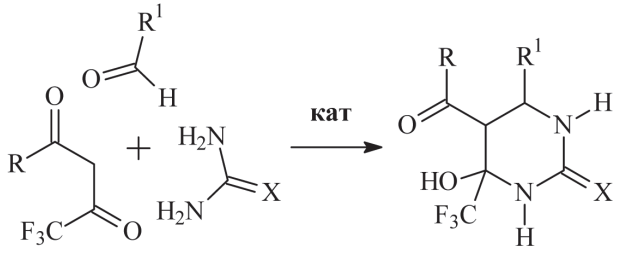
Позднее [27] был предложен удобный метод синтеза фторалкилзамещенных производных гексагидропиримидина **45**, основанный на трехкомпонентной конденсации фторсодержащих β-дикарбонильных соединений с ароматическими альдегидами, мочевиной или тиомочевиной без растворителя в присутствии каталитических количеств тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия. Выходы гексагидропиримидинов **45** составили 62–92 %.



R^1 = Ph, OEt, CF_3; R^2 = CF_3, $CHCF_2CF_2$; R^3 = 4-FC_6H_4, 2-thienyl; X = O, S

Схема 17

По синтезу гексагидропиримидинов **46** на основе CF_3-замещенных 1,3-дикарбонильных соединений с использованием различных катализаторов опубликован целый ряд работ: $ZrCl_4$ [28], SmI_2 [29], $BnN(Et)_3HCl$, [30], Me_3SiCl [31], $PMo_{11}V/SiO_2$ [32].

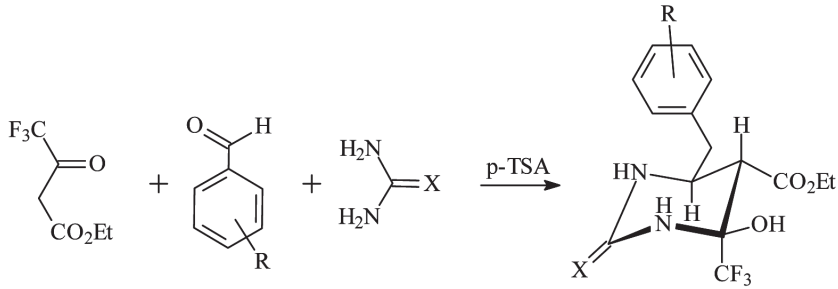


46

R = Me, Ph, OMe, OEt, CF_3; R^1 = Ph, 4-(HO)C_6H_4, 4-(MeO)C_6H_4; X = O, S

Схема 18

Новый ряд трифторметилзамещенных производных гексагидропиримидина был синтезирован в ходе трехкомпонентной реакции ароматических альдегидов, этилтрифторацетоацетата и тиомочевины (мочевины) в присутствии п-толуолсульфокислоты без растворителя при комнатной температуре с выходами 58–93 % [33]. Среди полученных соединений выявлены вещества проявляющую высокую антибактериальную активность.



47

R = H, *n*-Me, *n*-$N(Me)_2$, *n*-OH, *n*-OMe, n-Cl, *n*-F, *n*-NO_2; X = O, S

Схема 19

Agbaje O.C. с коллегами осуществлен [34] селективный синтез гексагидропиримидинов **48–52** на основе CF_3-замещенных 1,3-дикарбонильных соединений, тиомочевины и ароматических альдегидов в мольном соотношении 1 : 1 : 1.5 в ТГФ в течение 24 ч в присутствии

полифосфатэфира. Показано, что в ходе реакции образуется только один из возможных диастереомеров. Исследования *invitro* их цитотоксической активности на клетках линии COLO 320 HSR показали, что они перспективны в терапии карциномы толстого кишечника.

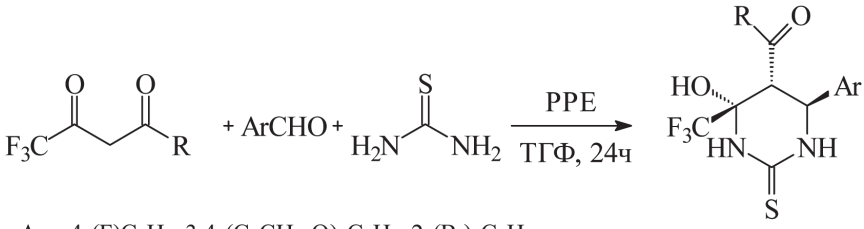


Схема 20

Серия трифторметильных производных гексагидропиримидина **53** была синтезирована с использованием гетерополикислот Preyssler $H_{14}NaP_5W_{29}MoO_{110}$ и Keggin $H_4PMo_{11}VO_{40}$ инкапсулированных в SiO_2. Реакция проходит за 1,5 ч при 80°С без растворителя [35, 36].

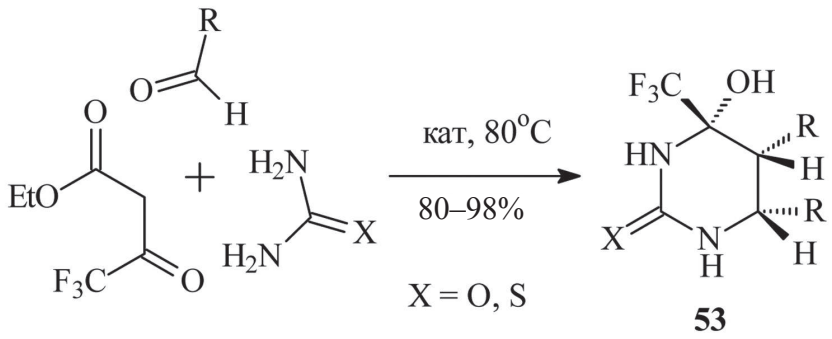
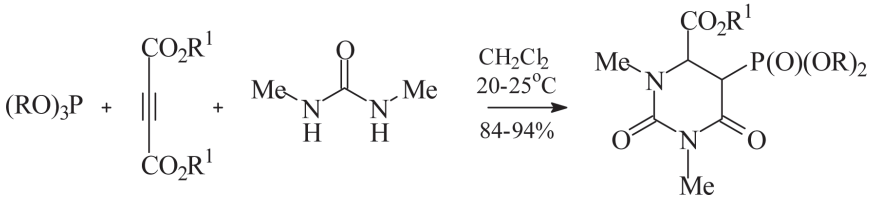


Схема 21

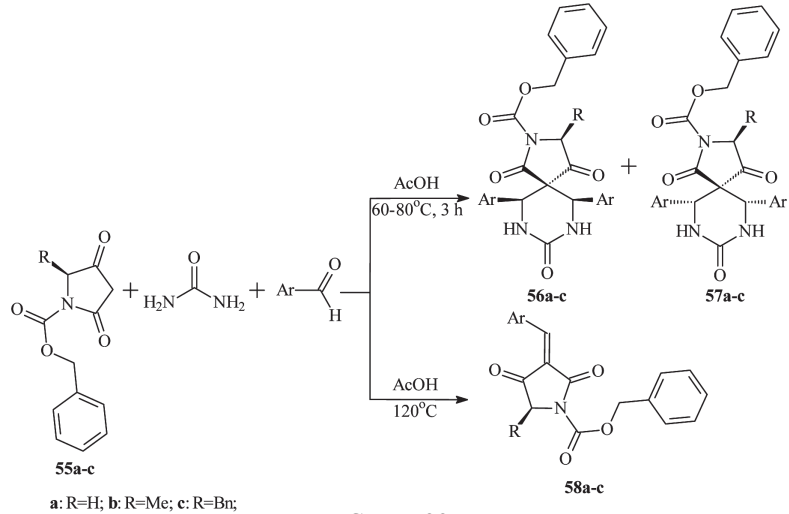
В ряду известных методов синтеза биологически активных фосфорсодержащих 1,3-диметил-2,6-диоксо-гексагидропиримидин-4-карбоксилатов **54** следует отметить трехкомпонентную реакцию *N,N'*-диметилмочевины с диалкилацетилендикарбоксилатами и триалкилфосфитами, протекающей в нейтральной среде при комнатной температуре [37].



R = Me, Et, Ph; R^1 = Me, Et, *t*-Bu **54**

Схема 22

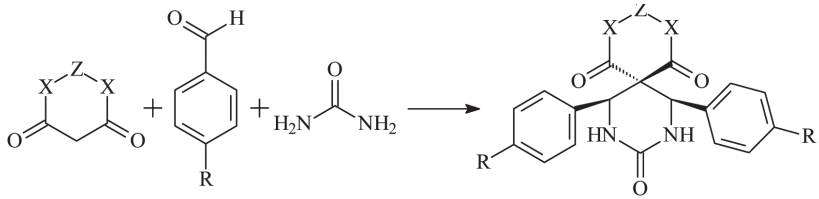
Авторами работы [38] получен ряд спирогексагидропиримидинов **56–57a-c**использованием β-кето-γ-лактамов **55a–c** в качестве СН-кислот. Реакцию проводили в уксусной кислоте при температуре 60–80 °С. Выходы продуктов **56–57a–c** составили 12–85%. Следует отметить, что кипячение реакционной смеси (при 120 °С) приводит к продуктам конденсации по Кневенагелю **58a–c**.



a: R=H; **b**: R=Me; **c**: R=Bn;

Схема 23

Энантиоселективный метод синтеза производных спирогексагидропиримидина **59a–l** предложен в работе [39]. Так, взаимодействие кислот Мелдрума с мочевиной и производными бензальдегида, в присутствии $H_6GeW_{10}V_2O_{40}$*$22H_2O$, под действием микроволнового излучения дает соединения **59a–l** с выходами до 97%.



59a-l

a: X-Z-X=O-C(Me)$_2$-O; R=H; **b**: X-Z-X=O-C(Me)$_2$-O; R=Me; **c**: X-Z-X=O-C(Me)$_2$-O; R=Cl;
d: X-Z-X=O-C(Me)$_2$-O; R=F; **e**: X-Z-X=HN-CO-NH; R=H; **f**: X-Z-X=HN-CO-NH; R=Me;
g: X-Z-X=HN-CO-NH; R=Cl; **h**: X-Z-X=HN-CO-NH; R=F; **i**: X-Z-X=MeN-CO-NMe; R=H;
j: X-Z-X=MeN-CO-NMe; R=Me; **k**: X-Z-X=MeN-CO-NMe; R=Cl; **l**: X-Z-X=MeN-CO-NMe; R=F;

Схема 24

Производные гексагидропиримидина **59a**,**e**,**i** также могут быть получены при проведении реакции без растворителя при 80°C с использованием фосфорновольфрамовой кислоты ($H_3PW_{12}O_{40}$) в качестве катализатора [40].

* * *

Анализ публикаций, посвященных синтезу гексагидропиримидинов, свидетельствует о том, что основными методами получения данного класса соединений являются реакции Манниха и Биджинелли. В настоящее время существует большое число экспериментальных способов проведения этих реакций, в которых варьируются исходные реагенты, условия проведения реакции, катализаторы и т.д. Каждый год появляются новые модификации этих реакций, что стимулируется высокой практической ценностью получаемых соединений, в первую очередь как потенциальных лекарственных препаратов для медицины.

Работа выполнена по теме № АААА-А17-1170011910021-8 государственного задания УфИХ УФИЦ РАН.

Литература

1. *Siddiqui A.Q., Merson-Davies L., Cullis P.M.* The synthesis of novel polyamine – nitroimidazole conjugates designed to probe the structural specificities of the polyamine uptake system in A549 lung carcinoma cells // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1999. – V. 1.– P. 3243–3253.

2. *Billman J. H., Meisenheimer J. L.* Hexahydropyrimidines. IV. Synthesis of 2-[4-(N,N-bis(2-chloroethyl)amino)aryl]-1,3-bis-(aralky1)hexahydropyrimidines as antitumor agents // J. Med. Chem. – 1963. – V. 7. – P. 115–117.

3. *Арутюнян Г.Л., Чажоян А.А., Шкулев В.А., Адамян Г.Г., Адеджанян Ц.Е.* Синтез и противоопухолевые свойства производных 1,3-диаза-2-фосфоадамантана, фосфорилсодержащих 3,7-ДАБН и 1,3-диазаадамантана // Хим. фарм. журн. – 1995. – Т. 29. – № 3. – С. 33–35.

4. *Gravier D., Dupin J.P., Casadebaig F., Hou G., Boisseau M., Bernard H.* Synthese et etude in vitro de l'activite antiagregante plaquettaire de derives de la tetrahydro-1,2,3,4-quinazoline // Eur. Med. Chem. – 1989. – V. 24. – P. 531–535.

5. *Horvath D.* A virtual screening approach applied to the search for trypanothione reductase inhibitors // J. Med. Chem. – 1997. – V. 40. – P. 2412–2423.

6. *Drandarov K., Guggisberg A., Hesse M.* Macrocyclic spermine alkaloids from verbascum: the (E/Z)-isomeric pairs (—)-(S)-verbasitrine/(—)-(S)-isoverbasitrine and (+)-(S)-verbamitrine/(+)-(S)-isoverbamitrine: isolation, structure elucidation, and synthesis // Helv. Chim. Acta. – 1999. – V. 82 – P. 229–237.

7. *Blackburn G.M., Beadham I.G., Adams H., Hutchinson A.P., Nicklin S.* Synthesis of haptens and their protein conjugates for immunological determination of nitrate esters and nitramines // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. – 2000. – № 2. – P. 225–230.

8. *Axenrod T., Sun J., Kajal K.* Das Synthesis and Characterization of 5-Substituted 1,3-Diazacyclohexane Derivatives // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – № 4. – P. 1200–1206.

9. *Тартаковский В.А., Ермаков А.С., Варфоломеева О.Н.* Синтез β-нитраминопроизводных гем-динитроалканов // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 7. – С. 1398–1400.

10. *Piotrowska H., Urbanski T., Wolochowicz I.* Chemistry of nitroparaffins. XCVI. Heterocyclic derivatives of ethyl nitroacatate // Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim. – 1971. – V. 19. – №10. – P. 591–594.

11. *Шакиров Р.Р., Докичев Т.В., Биглова Р.З., Власова Н.М., Байбулатова Н.З., Талипов Р.Ф.* Метиловые эфиры нитроуксусной и 3-нитропропионовой кислот в синтезе гексагидропиримидинов и пиперидинов // Химия гетероциклических соединений. – 2008. – №1. – С. 53–60.

12. *Jadhav H.S., Talawar M.B., Sivabalan R., Dhavale D.D., Asthana S.N., Krishnamurthy V.N.* Synthesis, characterization and thermolysis of polynitrohexahydropyrimidines: Potential high energy materials // Indian J. Engineering & Materials Sci. – 2006. – V. 13. – P. 80–86.

13. *Латыпова Д.Р., Бадамшин А.Г., Лобов А.Н., Докичев В.А.* Взаимодействие ацетоуксусного эфира с формальдегидом и первичными аминами // Журн. орган. химии. – 2013. – Т. 49. – № 6 – С. 860–865.

14. *Saleh A., Morton M., D'Angelo J.* Synthesys of 1,3-disubstituted hexahydropyrimidine derivatives from dibenzoylmethane, acetylaceton, ethyl acetoacetate: one-pot FeCl3-catalyzed Mannich reaction // Synth. Commun. – 2014. – V. 44. – P. 2715–273.

15. *Saleh A., Abu-Safieh K.A., Salameh B.A.* A concise route to 4-aminomethylpyrazoles and 4-aminomethylisoxazoles from acetylaceton-derived hexahydropyrimidines under mild conditions // Chem. papers 69. – 2015. – Vol. 5. – P. 729–736.

16. *Mukhopadhyay C., Rana S., Butcher R.J.* FeCl3 catalysed two consecutive aminomethylation at the α-position of the β-dicarbonyl compounds: an easy access to hexahydropyrimidines and its spiro analogues // Tetrahedron Lett. – 2011. – № 52. – P. 4153–4157.

17. *Janati F., Heravi M.M., Mirshokraie A.* Superparamagnetic iron oxide as an efficient catalyst for the one-pot, solvent-free synthesis of 5,5-disubstituted hexahydropyrimidines and their spiro analogues // Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry. – 2013. – V. 25. – P. 881–883.

18. *Neochoritis C., Eleftheriadis N., Tsiantou A., Stephanidou-Stephanatou J., Tsoleridis C.* One-pot DBU-promoted synthesys of hydroacridinones and spirohexahydropyrimidines // Synlett. – 2013. – V. 24. – P. 2768–2772.

19. *Wei H.L., Yan Z.Y., Niu Y.N., Li G.Q., Liang Y.M.* New light on an old story: facile and efficient synthesis of 1,3-diaryl-5-spirohexahydrohy-

rimidines via a six-molecule, three-component mannich-type reaction // J. Org. Chem. – 2007. – V. 72. – № 22. – P. 8600–8603.

20. *Heravi M., Sadjadi S., Sadjadi S., Oskooie H.A., Shoar R.H., Bamoharram F.F.* Supported preyssler nanoparticles in synthesis of 1,3-diaryl-5-spirohexahydropyrimidines // J. Chin. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 56. – №2. – P. 246–250.

21. *Arya K., Rawat D.S.* Proline confined FAU zeolite: heterogeneous hybrid catalyst for synthesis of spiroheterocycles via mannich type reaction // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2006. – V. 258. – P. 133–138.

22. *Dandia A., Jain A.K., Sharma S.* Indium triflate catalyzed one-pot multicomponent synthesis of spiro-hexahydropyrimidines explained by multiple covalent bond formation // Tetrahedron Lett. – 2012. – №53. – P. 5270–5274.

23. *Venkov A.P., Angelov P.A.* 1,1-disubstituted tetrahydroisoquinolines from enaminones via pictet-spengler reaction // Synth. Commun. – 2003. – V. 33. – № 17. – P. 3025–3033.

24. *Jagodzinski T., Westerlich S.* Facile and efficient synthesis of 4'-thioxo-1',3,3',4,4',6'-hexahydro-1H,2'H-spiro(naphthalene-2,5'-pyrimidin)-1-ones in a three-component Mannich-type reaction // Acrivoc. – 2013. – P. 294–303.

25. *Вдовина С.В., Мамедов В.А.* Новые возможности классической реакции Биджинелли // Успехи химии. – 2008. – Вып. 12. – С. 1091–1101.

26. *Saloutin V.I., Burgart Ya.V., Kuzueva O.G., Kappe C.O., Chupakhin O.N.* Biginelli condensations of fluorinated 3-oxo esters and 1,3-diketones // J. Fluorine Chem. – 2000. – V. 103. – P. 17–23.

27. *Путилова Е.С., Троицкий Н.А., Злотин С.Г., Худина О.Г., Бургарг Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н.* Катализируемый ионной жидкостью [Bmim][BF4] одностадийный синтез фторалкильных 4-гидрокси-2-оксо(тиоксо)-гексагидропиримидина в отсутствии растворителя // Журн. орган. химии. – 2006. – Т. 42. – № 9. – С. 1407–1410.

28. *Reddy Ch. V., Mahesh M., Raju P.V. K., Ramesh Babu T., Narayana Reddy V.V.* Zirconium(IV) chloride catalyzed one-pot synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // Tetrahedron Lett. – 2002. – V. 43. – P. 2657–2659.

29. *Han X., Xu F., Luo Y., Shen Q.* An Efficient One-Pot Synthesis of Dihydropyrimidinones by a Samarium Diiodide Catalyzed Biginelli

Reaction Under Solvent-Free Conditions // Eur. J. Org. Chem. – 2005. – № 8. – P. 1500–1503.

30. *Bose D.S., Sudharshan M., Chavhan S.W.* New protocol for Biginelli reaction-a practical synthesis of Monastrol // Arkivoc. – 2005. – № 3. – P. 228–236.

31. *Ryabukhin S.V., Plaskon A.S., Ostapchuk E.N., Volochnyuk D.M., Shishkin O.V., Tolmachev A.A.* CF3-substituted 1,3-dicarbonyl compounds in the Biginelli reaction promoted by chlorotrimethylsilane // J. Fluorine Chem. – 2008. – V. 129. – P. 625–631.

32. *Palermo V., Sathicq A., Constantieux T., Rodriguez J., Vazquez P., Romanelli G.* // New Vanadium Keggin Heteropolyacids Encapsulatedina Silica Framework: Recyclable Catalysts for the Synthesis of Highly Substituted Hexahydropyrimidines Under Suitable Conditions // Cat. Lett. – 2015. – V. 145. – № 4. – P. 1022–1032.

33. *Zohdi H.F., Rateb N.M., Elnagdy S.M.* Green synthesis and antimicrobial evaluation of some new trifluoromethyl-substituted hexahydropyrimidines by grinding // Eur. J. Med. Chem. – 2011. – № 46. – P. 5636–5640.

34. *Agbaje O.C., Fadeyi O.O., Fadeyi S.A., Myles L.E., Okoro C.O.* Synthesis and in vitro cytotoxicity evaluation of some fluorinated hexahydropyrimidine derivatives // Bioorg. Med. Chem. Lett. – 2011. – № 21. – P. 989–992.

35. *Sathicq A.G., Ruiz D.M., Constantieux T., Rodriguez J., Romanelli G.P.* Preyssler heteropoly acids encapsulated in a silica framework for an efficient preparation of fluorinated hexahydropyrimidine derivatives under solvent-free conditions // Synlett. – 2014. – V. 25. – P. 881–883.

36. *Palermo V., Sathicq A., Constantieux T., Rodrıguez J., Vazquez P., Romanelli G.* New Vanadium Keggin heteropolyacids encapsulated in a silica framework: recyclable catalysts for the synthesis of highly substituted hexahydropyrimidines under suitable conditions // Catal. Lett. – 2006. – V. 36. – P. 1503–1513.

37. *Yavari I., Nematpour M., Hossaini Z.* A synthesis of phosphorylated dioxohexahydropyrimidines from N,N-dimethylurea, activated acetylenes, and trialkyl phosphites // Mol. Divers. – 2010. – № 14. – P. 617–620.

38. *Byk G., Kabha E.* Anomalous regioselective four-member multicomponent Biginelli reaction II: one-pot parallel synthesis of

spiroheterobicyclic aliphatic rings // J. Comb. Chem. – 2004. – V. 6. – № 4. – P. 596–603.

39. *Jetti S.R., Verma D., Jain S.* Microwave-assisted synthesis of spirofused heterocycles using decatungstodivanadogermanicheteropoly acid as a novel and reusable heterogeneous catalyst under solvent-free conditions // J. Catal. – 2013. – V. 2013. – P. 1–8.

40. *Amini M.M., Shaabani A., Bazgir A.* Tangstophosphoric acid (H3PW12O40): An efcient and eco-friendly catalyst for the one-pot synthesis of dihydropyrimidin-2(1H)-ones // Catal. Commun. – 2006. – V. 7.

БАЗОВЫЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ-ПЛАТФОРМЫ (ДИОЛЫ И ТРИОЛЫ). ПРОИЗВОДНЫЕ НА ИХ ОСНОВЕ

Г.З. Раскильдина

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В обзоре обобщены данные за последние 15 лет по получению простых и сложных эфиров, в том числе ацеталей, из базовых нефтехимических соединений-платформ, а также их применению.

Требованиям, предъявляемым в настоящее время к альтернативным топливам в значительной мере, соответствуют простые эфиры. Один из видов таких эфиров – ацетали, которые широко используются в органическом синтезе [1, 2], в парфюмерии в качестве душистых веществ [3], как добавки к продуктам питания и напиткам [4], в фармацевтике [5], а также в полимерной химии [6]. В последнее время ацетали глицерина предлагают в качестве добавок, улучшающих свойства моторных топлив [7, 8].

Наличие в составе эфиров кислорода позволяет значительно улучшить экологические показатели двигателей, работающих на этих альтернативных моторных топливах. Важно отметить, что некоторые простые эфиры имеют весьма высокие как октановые, так и цетановые числа [9] и, кроме того, хорошие смазывающие свойства и низкую температуру застывания, а также уменьшают вредные выбросы при сгорании моторных топлив [10].

Ранее к ацеталям относили производные альдегидов $RCH(OR_1)(OR_2)$, тогда как производные кетонов $R_2C(OR_1)(OR_2)$ назывались кеталями, однако в настоящее время согласно номенклатуре IUPAC оба класса соединений могут именоваться как «ацетали» [11].

Известно, что для получения ацеталей требуются спирт (полиол) и карбонильное соединение (альдегид или кетон). В качестве полиола удобно использовать промышленно доступный глицерин, который имеет широкие области применения [12]. В недавнем обзоре [13] отражены масштабы и возможности использования глицерина в качестве источника энергии.

Общий классический способ получения простых эфиров – действие на первичные спирты сильных кислот [14], например, серной. Но чаще всего химики-синтетики в качестве катализатора используют кислотные ионообменные смолы [15, 16].

Реакция обратимого присоединения спиртов по карбонильной группе с образованием ацеталей давно является предметом широкого изучения [17, 18]. Общий метод получения ацеталей состоит во взаимодействии карбонильного соединения со спиртом в присутствии чаще всего кислотных катализаторов. В качестве катализаторов испытано множество разнообразных веществ: серная и соляная кислоты, кислоты Льюиса [19, 20], п-толуолсульфокислота [21], гетерополикислоты и их соли [22], дифосфиновые комплексы Pt(II), Pd(II) и Rh(III) [23].

Известным, наиболее простым и широко распространенным в лабораторной практике способом получения циклических ацеталей триолов является реакция ацетализации глицерина соответствующими альдегидами. Так, ацетализация глицерина формальдегидом осуществлялась в присутствии различных кислот, например, H_2SO_4, как с растворителем, так и без него [24] или п-толуолсульфокислоты при кипении бензола с выходом 90% [25]. Ацетализация в присутствии LiBr и п-толуолсульфокислоты дает смесь диоксолана и диоксана в соотношении 60 : 40, а при действии HCl – 44 : 56 [26].

Ацеталь глицерина и формальдегида имеет разнообразное применение: как малотоксичный растворитель для инъекций ветеринарных препаратов, для внутримышечных инъекций; в качестве связующего, пластификатора, растворителя для красителей и медленно испаряющегося растворителя для инсектицидов [27].

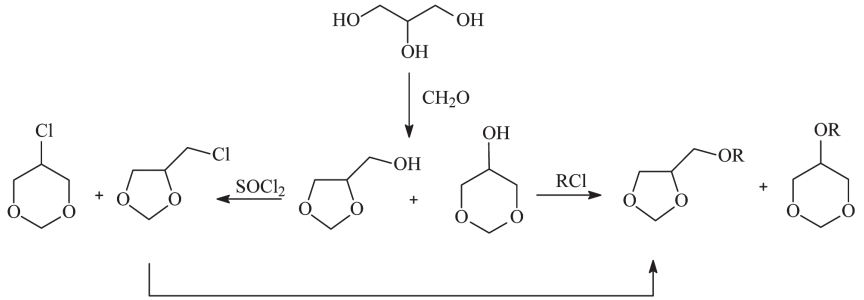
Кеталь – универсальный растворитель, пластификатор, удобный агент для растворения и суспендирования фармацевтических препаратов [28], увеличивает окислительную стойкость бензинов [29].

Ацетали обладают способностью существенно улучшать качество моторных топлив [30]. В смеси с этанолом кеталь позволяет значительно повышать октановые числа бензинов [31].

Ацетали снижают склонность топлив к смолообразованию, улучшают смазывающие свойства и понижают температуру застывания дизельных топлив [32]. Кроме того, добавки ацеталей к моторным топливам уменьшают вредные выбросы при их сжигании [33].

В работе [34] представлена реакция получения смеси пяти- и шестизвенных циклических формалей глицерина и их производных – хлоридов и простых эфиров, и подробно изучено строение полученных соединений.

Так, исходные формали глицерина (соотношение 5- и 6-звенных структур = 3:2) получены конденсацией глицерина с формальдегидом в среде толуола при T=100 °C в присутствии катионита КУ-2 в качестве катализатора с выходом 95%. Их последующее *O*-алкилирование аллил- и бензилхлоридом с выходом 75–80% привело к соответствующим простым эфирам. В полученных смесях содержание 5-звенных структур возросло, что, видимо, связано, с большей активностью первичной гидроксильной группы диоксолана по сравнению с вторичной гидроксильной группой диоксана.



Обработка смеси формалей глицерина тионилхлоридом в пиридине позволила получить преимущественно 4-хлорметил-1,3-диоксолан, а не 5-хлор-1,3-диоксан (выход изомеров составил 50%).

В литературе предложено несколько вариантов превращения глицерина в простые эфиры, которые можно условно разделить на две группы. В первую следует внести классические подходы, разработанные в органической химии для синтеза простых эфиров: алкилирование глицерина по Вильямсону алкилгалогенидами [35], близкие методы алкилирования диалкилсульфатами, тозилатами, диалкилкарбонатами; прямое кислотнокаталитическое алкилирование с использованием спиртов, прямое алкилирование олефинами или диенами (включая алкилирование с одновременной те-

ломеризацией диена). Во вторую группу входят непрямые методы синтеза простых эфиров путем каталитического восстановления полученных предварительно или in situ ацеталей, кеталей и сложных эфиров глицерина.

Среди путей лабораторного препаративного синтеза простых эфиров глицерина в предпочтение отдается вариантам классического процесса получения простых эфиров по Вильямсону, в основе которого лежит взаимодействие алкоголятов с алкилгалогенидами; помимо алкилгалогенидов используют и более реакционноспособные диалкилсульфаты. Литературные данные по препаративному синтезу простых эфиров глицерина по Вильямсону, описанные в литературе, приведены в таблице.

Таблица

Препаративный синтез простых эфиров глицерина (литературные данные)

Реагент	Катализатор	Выход простого эфира, %	Примечание	Ссылка
н-бутилбромид	КОН, ТБАБ	35	Межфазный катализ без растворителя	[36]
н-пентилбромид		48		
изоамилбромид		52		
н-гексилбромид		63		
диметилсульфат	NaOH	63	реакция в ДМСО	[37]
диметилсульфат	NaOH	71	без растворителя	[38]
1-иодоктадекан	Na	30	-	[39]
диметилсульфат	NaOH	78	продукт - триэфир	[40]

Гидроксогруппы глицерина обладают приблизительно равными значениями константы диссоциации, а значит, примерно равной реакционной способностью. Региоселективность превращения определяется главным образом кинетическими факторами (присутствие двух первичных гидроксогрупп и одной вторичной). Так, в синтезе метиловых эфиров глицерина обработкой диметилсульфатом в щелочной среде соотношение 3-метокси-пропандиола-1,2 к 2-метокси-пропандиолу-1,3 может составлять от 6:1 до 15:1 и зависит от исходного соотношения реагентов [36]. В связи с этим селективный синтез индивидуальных первичных и вторичных моноэфиров

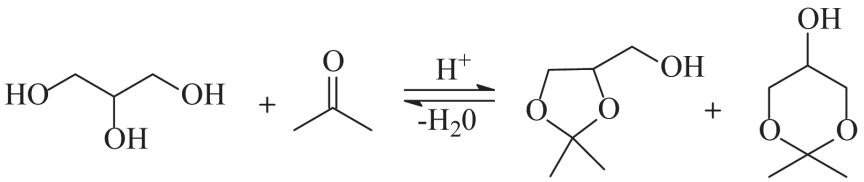
глицерина предполагает введение защитной группы – например, через ацетализацию или кетализацию глицерина.

В работе [41] описано, что наиболее оптимальными условиями синтеза несимметричных эфиров в условиях МФК являются: пятикратный избыток 50%-ного водного раствора NaOH к спирту, избыток алкилгалогенида (который может применяться как растворитель), 3–6 мол. % тетрабутиламмоний бисульфата. При использовании первичных спиртов выхода соответствующих простых эфиров достигают 80–95 % за 3–4 часа, тогда как для вторичных требуется большее время или дополнительные количества катализатора. Выход симметричных эфиров не превышает 10%. Эти трудности отсутствуют в синтезе метиловых эфиров с использованием диметилсульфата. При помощи твердого гидроксида натрия в качестве основания при получении эфиров подавляются побочные реакции, такие как образование симметричных эфиров, олефинов и спиртов [42].

Среди кислородсодержащих производных 1,3-диоксациклоалканов огромную роль играют простые эфиры на основе 4-оксиметил-1,3-диоксоланов [43].

Установлено, что в условиях МФК взаимодействие изомерной смеси диоксан-диоксолановых спиртов с различными галоидпроизводными приводит к образованию смеси соответствующих простых эфиров [44]. Алкилирующими агентами в данном случае могут выступать первичные алкилгалогениды, бензилгалогениды, сульфохлориды, полихлоралканы, полихлоролефины.

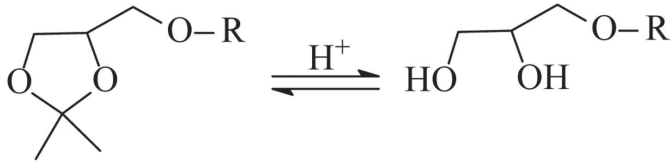
При кислотнокаталитической конденсации глицерина с ацетоном образуются зольketаль (4-гидроксиметил-2,2-ди-метил-1,3-диоксолан), как основной продукт, и ацеталь (2,2-диметил-1,3-диоксанол-5), как минорный продукт [45]:



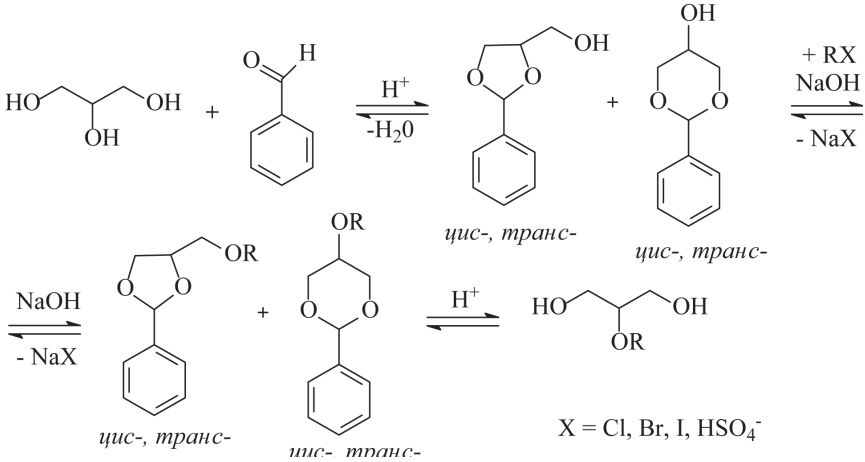
Согласно теоретическим расчетам [46], кеталь термодинамически более устойчив, чем его изомер с шестичленным циклом. В слу-

чае ацеталя формальдегида и глицерина, напротив, более устойчив изомер с шестичленным циклом.

Для получения первичных моноэфиров удобным исходным соединением является золькеталь [37]. Золькеталь превращают в эфиры реакцией с галогеналканами (диалкилсульфатами, алкилтозилатами) в щелочной среде (щелочная среда одновременно обеспечивает стабильность диоксоланового кольца) с последующим кислотным гидролизом защитной группы:



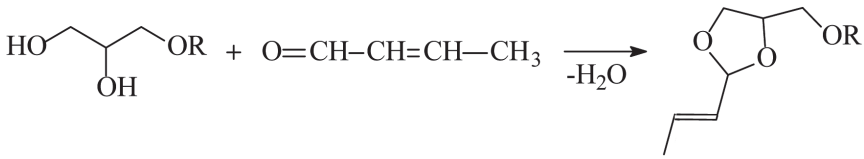
Для получения вторичных моноэфиров используется аналогичная стратегия, предполагающая взаимодействие глицерина с бензальдегидом с образованием смеси из двух изомеров: *цис-* и *транс*-конфигураций 2-фенил-4-гидроксиметил-1,3-диоксолана и 2-фенил-5-оксиметил-1,3-диоксана [47, 48] с последующим кислотным расщеплением защитной группы:



При взаимодействии глицерина с виниловыми эфирами первоочередно образуются α-моновиниловые эфиры глицерина, которые

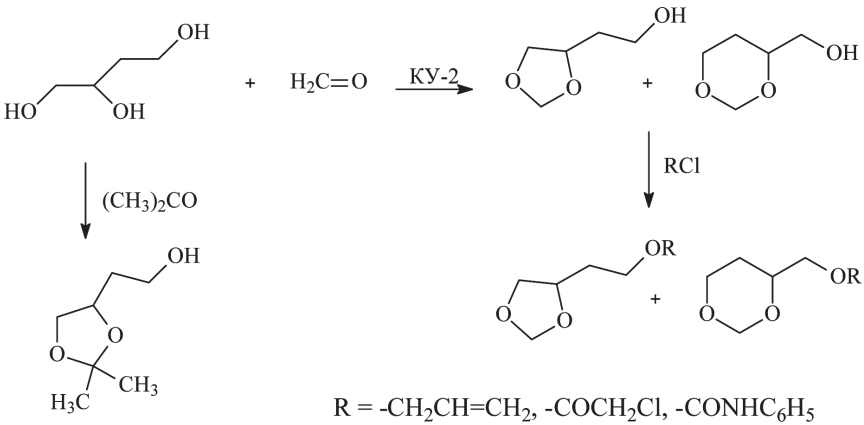
впоследствии изомеризуются до соответствующих производных 1,3-диоксациклоалканов.

Были проведены синтезы и проанализированы свойства [49, 50] 1,3-диоксоланов на основе взаимодействия 3-алкилокси-1,2-пропандиолов и кротонового альдегида. Наименьший выход целевого продукта наблюдается при использовании 3-аллилокси-1,2-пропандиола:



Авторами работы [51] изучена гетерогенно-каталитическая конденсация 1,2,4-бутантриола с формальдегидом и ацетоном и осуществлены некоторые превращения полученных гетероциклических спиртов.

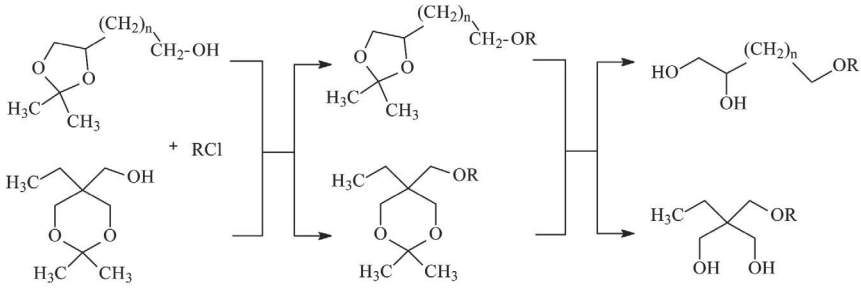
Конденсация 1,2,4-бутантриолас формальдегидом в бензоле при 80^0C в присутствии катионита КУ-2 привела к смеси, обогащенной 6-звенным реагентом, а последующее взаимодействие с хлористым аллилом, хлорангидридом монохлоруксусной кислоты и фенилизоцианатом – к соответствующим их производным:



R = -$CH_2CH{=}CH_2$, -$COCH_2Cl$, -$CONHC_6H_5$

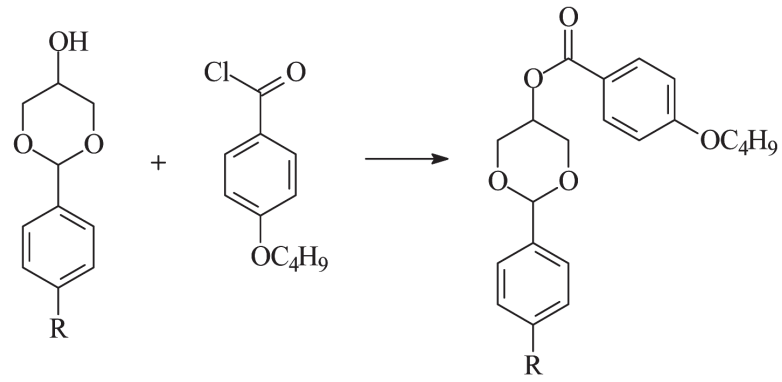
В этих же условиях реакция 1,2,4-бутантриола с ацетоном привела к единственному продукту – 2,2-диметил-4-оксиэтил-1,3-диоксолану. Хроматографические и спектральные исследования показали отсутствие 6-звенного изомера в реакционной массе. Следовательно, в реакции с кетонами триол ведет себя полностью аналогично глицерину.

Авторами работы [52] предложен метод получения функционально замещенных 1,2-диолов, основанный на реакции *О*-алкилирования оксиметил-1,3-диоксациклановгалоидными алкилами, с последующим кислотным гидролизом – 2 %-ным водным раствором серной кислоты. Обнаружено, что бензоат 2,2-диметил-1,3-диоксолана в условиях кислотной деацетализации омыляется по сложноэфирной группе:



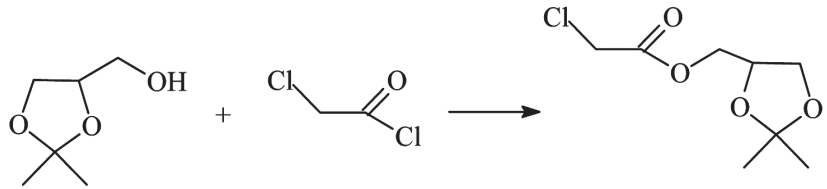
Образующиеся в процессе гидролиза диолы являются удобными синтонами для дальнейших трансформаций, например, получения краун-эфиров [53, 54].

В работе [55] представлен способ получения сложных эфиров на основе разнообразных производных 1,3-диоксанов. Данные вещества были синтезированы конденсацией бензальдегида и его различных гомологов с глицерином в среде обезвоженного толуола при добавлении каталитических количеств *пара*-толуолсульфокислоты. Полученные производные 1,3-диоксана в дальнейшем подверглись реакции *О*-ацилирования хлорангидридом *пара*-бутоксибензойной кислоты в среде акцептора соляной кислоты (безводного пиридина). Выход продуктов составил не менее 55 %:



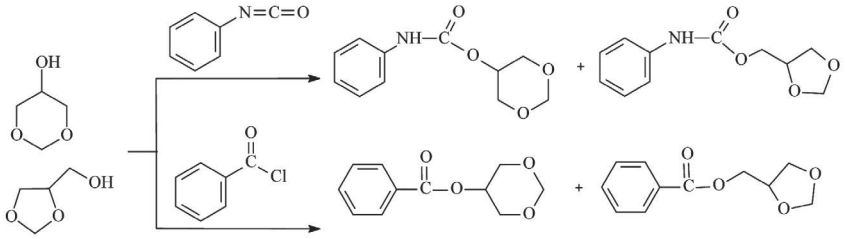
R = H, *n*-CH_3O, *n*-C_2H_5O, *n*-C_3H_7O, *n*-C_4H_9O, *n*-NO_2, *n*-Br , *n*-C

Известно [56, 57], что производные монохлоруксусной кислоты проявляют высокую гербицидную активность и широко применяются в качестве химических средств защиты растений. В работе [58] представлена реакция зольketаля – 4-оксиметил-2,2-диметил-1,3-диоксолана с хлорангидридом монохлоруксусной кислоты, где с количественным выходом образуется сложный эфир:



Соединения на основе мочевины, амидов бензойной и *n*-толуолсульфоновой кислот и уретанов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагменты, являются ценным субстратом для получения антибиотиков [59, 60].

В работе [61] представлено взаимодействие смеси формалей глицерина с *N*-фенилизоцианатом и хлорангидридом бензойной кислоты, где в продуктах реакции присутствуют оба изомерных уретана или бензоата:



Соотношение продуктов 5- и 6-звенных структур совпадает с таковым для исходных спиртов и составляет 2:3 в пользу 1,3-диоксоланов.

Заключение

Эфиры, в том числе ацетали, удачно сочетают высокую растворяющую способность, нетоксичность, нелетучесть и доступную стоимость. Следует отметить возможность легкой модификации этих веществ для изменения физико-химических свойств с целью применения в определенных областях.

Важным является изучение экологических характеристик полученных соединений, их влияния не только на выбросы двигателей внутреннего сгорания, но и особенностей их поведения в природной среде.

Литература

1. *Яновская Л.А., Юфит С.С., Кучеров В.Ф.* Химия ацеталей. – М.: Наука, 1975. – 275 с.

2. *Greene T.W., Wuts P.G.N.* Protective Groups in Organic Synthesis. – New York: Wiley, 1991. – V. 4. – P. 212.

3. *Climent M.J., Velty A., Corma A*. Green Synthesis of Acetals/ Ketals: Efficient Solvent-Free Process for the Carbonyl // Green Chem. – 2002. – V. 4. – P. 565.

4. *Ley S.V., Priepke H.W.M.* A Facile One-Pot Synthesis of a Trisaccharide Unit from the Common Polysaccharide Antigen of Group B *Streptococci* Using Cyclohexane-1, 2-diacetal (CDA) Protected Rhamnosides // Angew. Chem. – 1994. – V. 106. – P. 2412.

5. *Bruns K., Conard J., Steigel A.* Stereochemistry of cyclic compounds–I: Synthesis and configurational assignment of diastereomeric 2,4-dioxaspiro[5.5]undec-8-enes // Tetrahedron. – 1979. – V. 35. – P. 2523.

6. *Elliot A.J.* 1,3-Dioxolane Polymers in Comprehensive Heterocyclic Polymers. – Oxford: Pergamon Press, 1984. – V. 6.

7. *García E., Laca M., Pérez E. et al*. New Class of Acetal Derived from Glycerin as a Biodiesel Fuel Component // Energy Fuels. – 2008. – V. 22. – № 6. – P. 4274.

8. *Mota C.J.A., da Silva C.X.A., Rosenbach, Jr. N. et al*. Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines // Energy Fuels. – 2010. – V. 24. – P. 2733.

9. *Грехов Л.В., Марков В.А.* Эфиры – перспективные альтернативные моторные топлива для дизельных двигателей // Транспорт на альтернативном топливе. – 2010. – Т. 3. – № 15. – С. 62.

10. *Arteconi A., Mazzarini A., Di Nicolo G*. Emissions from Ethers and Organic Carbonate Fuel Additives: A Review // Water, Air, Soil Pollut. – 2011. – V. 221. – № 1. – P. 405.

11. *McNaught A. D. and Wilkinson A*. Acetals. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. IUPAC Gold Book. – Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997. – P. 1307.

12. *Corma A., Iborra S., Velty A.* Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – № 6. – P. 2411.

13. *Gupta H., Kumar N*. Scope and opportunities of using glycerol as an energy source // Renew. Sustain. Energy Rev. – 2012. – V. 16. – № 7. – P. 4551.

14. *Бартон Д*. Общая органическая химия. Кислородсодержащие соединения. Т. 2. – М.: Химия, 1982. – С. 320.

15. *Bringué R., Tejero J., Iborra M. et al.* Aqueous Phase Glycerol Reforming with Pt and PtMo Bimetallic Nanoparticle Catalysts: The Role of the Mo Promoter // Top. Catal. – 2007. – V. 45. – № 1. – P. 181.

16. *Casas C., Guilera J., Ramírez E. et al*. Hydrothermal carbonization of various lignocellulosic biomass // Biomass Conv. Bioref. – 2013. – V. 3. – P. 27.

Greenzaid P., *Luz Z*., *Samuel D*. HMR study of reversible hydration of aliphatic aldehydes and ketones. Part 4. Isotopic oxygen exchange of cycloalkanones // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. – V. 89. – № 4. – P. 749.

17. *Carey F.A., Sundberg R.J*. Advanced organic chemistry: part A: structure and mechanisms // Adv. Org. Chem. – New York: Plenum Press, 1984. – Pt. A. – P. 417.

18. *Greene T*., *Wuts P*. Protective Groups in Organic Chemistry. – New York: Wiley, 1981. – P. 178.

19. *Bornstein J., Bedell S.F., Drummond P.E., Kosoloki C.F.* The synthesis of α-amino-o-tolualdehyde diethylacetal and its attempted conversion to pseudoisoindole // J. Amer. Chem. Soc. – 1956. – V. 78. – P. 83.

20. *McKenzie C.A., Stocker J.H*. Some Novel Color Reactions of Some Pyridine Derivatives // J. Org. Chem. – 1955. – V. 20. – № 12. – P. 1695.

21. *Yang S., Zhang Y., Du X., Merle P.G*. A partition-ligation-combination-subdivision EM algorithm for haplotype inference with multiallelic markers: update of the SHEsis // Rare Metals. – 2008. – V. 27. – № 1. – P. 89.

22. *Nieddu E., Cataldo M., Pinna F., Strukul G*. Acetalization of α, β-unsaturated carbonyl compounds catalysed by complexes of Pt (II) // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40. – № 38. – P. 6987.

23. *Терегулова Г.Т., Рольник Л.З., Злотский С.С, Рахманкулов Д.Л.* Продукты конденсации глицерина с альдегидами // ЖПХ. – 1991. – Т. 64. – № 7. – С. 1591.

24. *Radi S., Lazrek H.B*. New Soluble Pentacene Precursors for the Application of Organic Thin-Film Transistors // Bull. Korean Chem. Soc. – 2002. – V. 23. – P. 437.

25. *Gras J.-L., Nouguier R., Mchich M.* Transacetalisation de triols a partir du dimetoxymethane. Selective et applications synthetiques // Tetrahedron Lett. – 1987. – V.28. – P. 6601.

26. *Corma A., Iborra S., Velty A*. Chemical Routes for the Transformation of Biomass into Chemicals // Chem. Rev. – 2007. – V. 107. – № 6. – P. 2411.

27. PCT Int. Appl. 8805071. 1988.

28. *Крылов И.Ф., Емельянов В.Е.* Альтернативные дизельные топлива // Мир нефтепродуктов. – 2007. – № 2. – С. 38.

29. *Oprescu E.E., Stepan E., Dragomir R.E. et al.* Synthesis and testing of glycerol ketals as components for diesel fuel // Fuel Proc. Techn. – 2013. – V. 110. – P. 214.

30. Пат. РФ 2365617. 2009.

31. EP 2049623 B1. 2011.

32. US Pat. 7014668 B2. 2006.

33. *Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С.* Получение, строение и превращения циклических формалей глицерина // Известия Академии наук. Сер. хим. – 2015. – № 9. – С. 2095.

34. *Вацуро К.В., Мищенко Г.Л.* Именные реакции в органической химии. – М.: Химия, 1976. – 403 с.

35. *Queste S., Bauduin P., Touraud D., Kunz W., Aubry J.* Short chain glycerol 1-monoethers - a new class of green solvo-surfactants // Green Chem. – 2006. – V. 8. –№ 9. – P. 822.

36. *Koshchii S.V.* Optimization of synthesis of mono-O-methylglycerol isomers // Russ. J. Appl. Chem. – 2002. – V. 75. – № 9. – P. 1434–1437.

37. *Chang J., Lee Y., Chou L., Ling T., Chou T.* Methylation of glycerol with dimethyl sulfate to produce a new oxygenate additive for diesels // Ind. Eng. Chem. Res. – 2012. – V. 51. – № 2. – P. 655–661.

38. *Stegerhoek L.J., Verkade P.E.* Esters derived from batyl alcohol // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. – 2010. – V. 75. – № 2. – P. 143–163.

39. *Sutter M. et al.* 1,2,3-Trimethoxypropane and glycerol ethers as bio-sourced solvents from glycerol: Synthesis by solvent-free phase-transfer catalysis and utilization as an alternative solvent in chemical transformations // ChemCatChem. – 2013. – V. 5. – № 10. – P. 2893–2904.

40. *Freedman H.* An improved Williamson ether synthesis using phase transfer catalysis / H. Freedman, R. A. Dubois // Tetrahedron Letters. – 1975. – V. 16 (38). – P. 3251.

41. *Dou, H.Jm., B. Delfort, P. Hassanaly, R. Gallo, J. Kister.* Solid-liquid phase transfer catalysis using solid sodium hydroxide in preparative ethers synthesis // Bulletin des Sociétés Chimiques Belges. – 1980. – V. 89. – P. 421.

42. *Рахманкулов Д.Л., Крутошикова А., Иловский Д., Злотский С.С., Рольник Л.З., Сергеева Л.Г.* Прогресс химии кислородосодержащих соединений. – М.: Химия, 1992. – 152 с.

43. *Терегулова Г.Т., Злотский С.С., Рольник Л.З., Рахманкулов Д.Л.* Синтез, свойства и применение простых эфиров 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана // Журнал прикладной химии. – 1989. – Т. 62. – № 7. – С. 1620.

44. *Моррисон Р., Бойд Р.* Органическая химия. – М.: Мир, 1974. – 1132 с.

45. *Ozorio L.P., Piazzolla R., Moto M.B.S., Moto C.J.A.* Reactivity of glycerol/acetone ketal (solketal) and glycerol/formaldehyde acetals

toward acid-catalyzed hydrolysis // J. Braz. Chem. Soc. – 2012. – V. 23. № 5. – P. 931–937.

46. *Рольник Л.З., Терегулова Г.Т., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Синтез 1,3-диоксоланов, содержащих ароматические фрагменты // Журнал прикладной химии. – 1990. – Т. 63. – № 6. – С. 1383.

47. *Deutsch J., Martin A., Lieske H.* Investigations on heterogeneously catalysed condensations of glycerol to cyclic acetals // J. Catal. – 2007. – V. 245. – № 2. – P. 428.

48. *Кимсанов Б.Х., Каримов М.Б.* Гетероциклические соединения на основе глицерина // Башкирский химический журнал**.** – 1996. – Т. 3. – № 5–6. – С. 24.

49. *Ошин Л.А.* Производство синтетического глицерина. – М.: Химия, 1974. – 188 с.

50. *Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Злотский С.С.* Конденсация 1,2,4-бутантриола с карбонильными соединениями и реакции оксиалкил-1,3-диоксациклановв // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88. – Вып. 8. – С. 1280– 1284.

51. *Раскильдина Г.З., Валиев В.Ф., Султанова Р.М., Злотский С.С.* Селективная функционализация первичной гидроксильной группы в триолах // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – № 10. – С.1414.

52. *Dishong D.M., Diamond C.J., Cinoman M.I.. Gokel G.W. J.* Unequivocal evidence for sidearm participation in crystalline lariat ether complexes // J. Am. Chem. Soc. – 1983. – V. 105. – P. 586.

53. *Taber D.F., Xu M.J.C.* Hartnett Synthesis of the eight enantiomericallypure diastereomers of the 12-F_2-Isoprostanes // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – V. 124. – P. 13121.

54. *Мурза М.М., Сафаров М.Г.* Получение сложных эфиров на основе производных 1,3-диоксациклоалканов // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30. – № 5. – С. 118.

55. *Ганиуллина Э.Р., Вороненко Б.И., Кузнецов В.М., Мазитов Р.М., Злотский С.С., Дехтярь Т.Ф.* Гербицидная и биологическая активность гем- дихлорциклопропанов на основе арилаллиловых эфиров // Башкирский химический журнал. – 2008. – Т. 15. – № 3. – С. 53.

56. *Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Валиев В.Ф., Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Заиков Г.Е., Емелина О.Ю.* Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью //

Вестник Казанского технического университета. – 2014. – Т. 17. – № 15. – С. 166.

57. *Яковенко Е.А., Баймурзина Ю.Л., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.* Синтез и биологическая активность ряда гетеро- и карбоциклических производных монохлоруксусной кислоты // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т. 91. – № 7. – С. 1012.

58. *Malin D.H.* Enhanced antiopiate activity in peptidomimetics of FMRFamide containing Z-2,3-methanomethionine // Peptides. – 1993. – V. 14. – P. 47–51.

59. *Malin D.H.* Enhanced antiopiate activity and enzyme resistance in peptidomimetics of FMRFamide containing // Peptides. – 1993. – V. 14. – P. 731.

60. *Яковенко Е.А., Булатова Ю.И., Миракян С.М., Валиев В.Ф., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З.* Производные спиртов и аминов, содержащих циклопропановый и циклоацетальный фрагмент // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 4. – С. 94.

СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТИ. СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНИЯ

Н.Н. Михайлова, И.Н.Сираева, Н.Р. Низамутдинова, А.Н. Богомазова

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Современные требования к качеству товарных нефтепродуктов (топлива, масла и др.) обусловливают необходимость глубокой очистки сырья и углеводородных фракций от сернистых соединений. В результате этих процессов образуется элементарная сера, хотя в ряде случаев при использовании экстракционных технологий можно выделять концентраты серосодержащих соединений, которые представляют практический интерес и имеют квалифицированное применение. Из вышесказанного следует, что проблемы переработки нефтей с высоким содержанием сернистых соединений представляют постоянный интерес и требуют обобщения материала [1–5].

В обзоре рассматриваются современное состояние химии сернистых соединений нефти, их свойства и области применения.

О количестве сернистых соединений в нефтях судят по результатам определения общего содержания серы, выраженного в процентах. Такой анализ является косвенным и не дает точного представления о содержании, распределении по фракциям и молекулярной структуре сернистых соединений в нефтях [6]. Ориентировочно можно принять, что количество серосодержащих соединений в нефти в 10–12 раз превышает количество серы, определенной по анализу. Очевидно, для низкокипящих фракций этот коэффициент несколько ниже, а для высокомолекулярных остатков может доходить до 15. Сера является наиболее распространенным гетероэлементом в нефтях и нефтепродуктах. Содержание ее в нефтях колеблется от сотых долей до 5–6 % масс., реже до 14 % масс.

1. Состав и строение сернистых соединений нефти

Установлено, что содержание сернистых соединений во фракциях нефтей непрерывно нарастает с увеличением температуры выкипания фракций [2, 6]. В дистиллятах нефтей может содержаться до 70 % сернистых соединений. Остальная часть сернистых соединений заключена в смолисто-асфальтовой части нефти. Разумеется, такое распределение выдерживается не всегда, и в некоторых нефтях большая часть сернистых соединений концентрируется в тяжелой смолисто-асфальтовой части нефти. Состав сернистых соединений не менее сложен, чем углеводородный состав нефти и нефтяных дистиллятов, в растворах которых они находятся. В нефтях обнаружены меркаптаны, сульфиды, дисульфиды и тиофены. Каждое из этих соединений может быть представлено десятком различных индивидуальных веществ [7–10].

В газах сера находится главным образом в составе сероводорода и низкомолекулярных меркаптанов (метил-, этилмеркаптаны), тогда как в нефтях она встречается как в минеральных веществах, так и в сероорганических соединениях, принадлежащих к различным классам. Наиболее типичные серосодержащие соединения, обнаруженные в нефтях, приведены ниже:

1) *Меркаптаны* или *тиолы* – это серосодержащие аналоги спиртов и фенолов, имеющие в своем составе функциональную группу -SH, называемой тиольной или меркаптановой. Общая формула их – RSH.

2) С*ульфиды* – это серосодержащие аналоги простых эфиров. Общая формула их – RSR'.

3) *Дисульфиды* – это серосодержащие аналоги органических пероксидов. Общая формула их – RSSR.

4) *Тиофены* – это серосодержащие ароматические гетероциклы, включающие в качестве гетероатома серу. Общая формула их C_4H_4S.

Наиболее распространены в природе сульфидные нефти, содержащие следующие сульфиды [11]:

– алифатические: R–S-R', где R и R' – предельные и непредельные алифатические радикалы;

– ароматические: Ar–S–Ar, например, дифенилсульфид;

– жирно-ароматические сульфиды: Alk–S–Ar, например, метилфенилсульфид;

– циклические сульфиды, например, 2-метилтиациклогексан и 2-этилтиациклопентан;

– сульфиды смешанного строения, содержащие различные углеводородные радикалы.

Кроме меркаптанов, сульфидов и тиофенов в нефтях и нефтепродуктах можно обнаружить и полисульфиды. Наиболее распространены дисульфиды, в нефтяных фракциях их содержится приблизительно столько, сколько меркаптанов. Обычно дисульфиды присутствуют во фракциях, кипящих выше 110 °С. С ростом температуры отгона их концентрация быстро падает и в дистиллятах, кипящих выше 300 °С, становится почти неощутимой. По мере возрастания температуры кипения дистиллятов количество полифункциональных сернистых соединений увеличивается. Во фракциях, выкипающих до 180 °С, значительную долю сернистых соединений составляют меркаптаны с тремя-четырьмя атомами углерода в молекуле, а во фракциях с температурами кипения 180–360 °С сернистые соединения представлены в основном циклическими и сероароматическими соединениями, имеющими в молекуле 8–11 углеродных атомов [2].

2. Основные методы выделения сернистых соединений нефти

Разработка новых методов выделения и концентрирования сернистых соединений нефти представляет собой часть исследования их состава, строения и свойств. Поэтому актуальной проблемой является создание эффективной комплексной схемы определения и выделения сернистых соединений из нефтей и любых ее фракций [12, 13].

Известны разнообразные методы концентрирования и извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья [14, 15]. Разработаны промышленные схемы получения концентратов сульфидов, сульфоксидов и сульфонов из нефтей и нефтяных дистиллятов, которые играют положительную роль в исследовании нефтяных сернистых соединений и позволяют уже сейчас определять реальные пути их квалифицированного использования [16–18]. Масштабное же применение нефтяных сернистых соединений сдерживается ввиду отсутствия промышленно приемлемых способов их извлечения из нефтей и нефтепродуктов. Поэтому возможности их широкого

использования обусловливают необходимость разработки простых и перспективных для промышленной реализации способов выделения сульфидов, меркаптанов и тиофенов, а также поиск промышленно приемлемых способов их превращения в би- и полифункциональные производные с еще более привлекательными свойствами, чем исходные продукты.

Наиболее надежные и доступные способы выделения сероорганических соединений – окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернокислотная и щелочная экстракции. В каждом из данных способов возможно много вариантов, различающихся природой используемого окислителя, экстрагента, катализатора окисления, растворителя, объемом технологических выбросов и т.д. [19–27]. Из всех перечисленных методов, по-видимому, более перспективны способы, основанные на экстракционном принципе [28], которые привлекают простотой технологического воплощения и хорошо отработаны в промышленности.

3. Области применения серы и ее соединений

Нефть и ее дистилляты – крупнейший природный источник органических соединений серы. Сернистые соединения являются ценной сырьевой базой нефтехимического синтеза и находят широкое самостоятельное применение в различных отраслях промышленности.

Элементарная сера

Из рассмотренного ранее материала следует, что химия и технология переработки серосодержащих нефтей предполагает как совершенствование базовых процессов (добыча, подготовка, транспортировка, переработка), так и развитие нефтехимии – углубленная переработка нефтепродуктов с получением не только традиционных энергоносителей, топлив и др., но и широкого спектра синтетических наукоемких продуктов [29–30]. В качестве важной составной части последних выступает сера и продукты на ее основе. Перепроизводство газовой серы ввиду дисбаланса производства и потребления выдвигает необходимость разработки и проведения новой технической политики в области серы. Она включает перенесение центра тяжести с современного сырьевого направления использования серы (главное – производство серной кислоты) на материаловедческий, т.е. создание самостоятельных и вспомогательных веществ на основе серы для различных отраслей народного хозяйства

(строительство, техника, сельское и лесное хозяйство и др.). Нельзя сбрасывать со счета и экологический аспект, т.к. неконтролируемое хранение больших объемов серы создает нежелательные проблемы природоохранного характера [31, 32].

Анализ современной научно-технической литературы позволяет связывать материаловедческий аспект применения серы прежде всего со строительной индустрией и дорожно-строительным производством, т.е. использование серы в качестве связующего (серобетон) или компонента (сероасфальт для сероасфальтобетона) [33].

В качестве модификаторов серы целесообразно использовать совместимые с ней полиорганополисульфиды (тиоколы). Небольшие ~ 5–10 % добавки их к сере позволяют получать высокопрочные (прочность на сжатие ~ 100 МПа) серобетоны. Добавки тех же тиоколов к сере, но в больших количествах (около 50 %), дают неотверждаемые мастики строительного назначения [34].

Сера используется и в резиновой промышленности (для превращения каучука в резину); свои ценные свойства каучук приобретает только после смешивания с серой и нагревания до определенной температуры (вулканизация каучука). Каучук с очень большим содержанием серы называют эбонитом; это хороший электрический изолятор. В виде серного цвета серу используют для уничтожения некоторых вредителей растений. Она применяется также для приготовления спичек, ультрамарина (синяя краска), сероуглерода и ряда других веществ. Кроме этого она служит сырьем для получения серной кислоты [3, 35].

Сульфиды, меркаптаны, тиофены и другие сернистые соединения нефти

Меркаптаны – слабые кислоты с резким специфическим запахом. Использование синтетических меркаптанов в различных областях техники и сельском хозяйстве подробно освещено в литературе [2, 35, 36].

Меркаптаны прежде всего используются как химические промежуточные соединения в производстве реактивных топлив, инсектицидов, фунгицидов, фумигантов, красок, фармацевтических препаратов и других химикалий, и как добавки к токсичным газам без запаха. Используют их в качестве одорантов бытового газа. Меркаптаны являются регуляторами полимеризации каучуков, сырьем для антиокислительных присадок. Амилмеркаптан, этилмеркаптан и трет-бутилмеркаптан

используются как добавки для природного газа, в то время как пропилмеркаптан и метилмеркаптан используются в качестве ароматизаторов и предупреждающих агентов для других токсичных газов без запаха. Метилмеркаптан также используется как синтетическое ароматизирующее вещество и как промежуточное вещество в производстве пестицидов, реактивных топлив, фунгицидов и пластических масс. Фенилмеркаптан является промежуточным веществом для инсектицидов, фунгицидов и фармацевтических препаратов. Додецилмеркаптан используется в производстве синтетического каучука, пластических масс, фармацевтических препаратов, инсектицидов, фунгицидов и неионогенных моющих средств. Он также служит в качестве комплексообразующего реагента удаления металлов из отходов.

Сульфиды служат компонентами при синтезе красителей, продукты их окисления – сульфоксиды, сульфоны и сульфокислоты – используются как растворители металлов и экстрагенты арренов. Кроме того, сульфиды и сульфоксиды – эффективные ингибиторы коррозии металлов, антиокислительные и противозадирные присадки к маслам, флотореагенты, поверхностно-активные вещества, инсектициды, гербициды и фунгициды. Производные тиофена применяются в синтезе лекарственных веществ, стимуляторов роста растений, производстве полимерных материалов, обладающих повышенными диэлектрическими свойствами, а также способных к флуоресценции отбеливателей и др. [36]. В частности, они могут применяться в гидрометаллургии при обогащении руд и экстракции многих металлов, в том числе и благородных [37], для решения экологических проблем, для лечения животных и повышения урожайности сельскохозяйственных культур, являются исходным сырьем в различных реакциях органического и нефтехимического синтеза.

Диметилсульфид используется как ароматизатор и пищевая добавка. Аллилпропиловый дисульфид также является пищевой добавкой, а диметилсульфоксид является растворителем, который можно найти в промышленных очистителях, пестицидах, краске и средствах для удаления лака и антифризе или гидравлической жидкости при смешении с водой [2].

Масштабное применение сернистых соединений нефти сдерживается ввиду отсутствия промышленно приемлемых способов их извлечения из нефтей и нефтепродуктов. Поэтому возможности их широкого использования обусловливают необходимость разработки

перспективных для промышленной реализации способов выделения сульфидов, меркаптанов и тиофенов, а также поиск промышленных способов их превращения в би- и полифункциональные производные с еще более интересными свойствами, чем исходные продукты.

Заключение

Таким образом, существуют различные методы обессеривания нефтяного сырья, причем они в основном применяются для бензиновых и в редких случаях – для средних дистиллятов. Кстати, почти во всех способах не удается достичь полной очистки целевого продукта, и часть сераорганических соединений теряется в результате окисления и смолообразования. Вместе с тем необходимо подчеркнуть, что окисление пероксидом водорода, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернокислотная и щелочная экстракции для выделения сераорганических соединений из нефтяных дистиллятов являются наиболее надежными и доступными методами.

С другой стороны, изучение распределения сернистых соединений по фракциям нефти свидетельствует о том, что основная часть остаточной серы сосредоточивается в высококипящих дистиллятах. Данные о составе органических соединений серы этих дистиллятов представляют значительный интерес в связи с дальнейшим углублением переработки нефти и вовлечением в переработку тяжелых нефтей и нефтяных остатков, когда влияние наличия сернистых соединений становится более ощутимым, а вопросы охраны окружающей среды от загрязнения промышленными выбросами ставятся все острее [38–41].

Литература

1. *Сираева И. Н., Кинев С. Н., Злотский С. С.* Успехи переработки высокосернистых нефтей. Технологии, процессы, аппараты. – Saarbrucken, Германия: LAP LAMBERT Academic PubAlishing, 2013. – 88 с.

2. *Сираева И. Н., Чанышев Р. Р., Злотский С. С.* Сернистые соединения нефти. Выделение, строение, свойства и применение. – Saarbrucken, Германия: LAP LAMBERT Academic PubAlishing, 2014. – 81 с.

3. *Сангалов Ю. А., Карчевский С. Г., Теляшев Р. Г.* Элементная сера. Состояние проблемы и направления развития. –Уфа: Издательство ГУП ИНХП РБ, 2010. – 136 с.

4. *Сираева И. Н., Ляпина Н. К.* Сернистые соединения нефтей различного типа // Башкирский химический журнал. – 2011. – Т. 18. – № 1 – С. 135–129.

5. *Михайлова Н. Н., Сираева И. Н., Злотский С. С.* Классификация нефтей по содержанию серы // Международная научно-практическая интернет-конференция «Современные актуальные проблемы естественных наук». 2016 г. – Актобе, Казахстан, 2016. – С. 25–26.

6. *Ахметов С. А.* Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.

7. *Михайлова Н. Н., Сираева И.Н., Богомазова Н.А.* Сернистые соединения нефти и методы их выделения // Получение, строение и применение продуктов нефтехимии и органического синтеза / под общ. ред. акад. АН РБ проф., д-ра физ-мат. наук Р.Н. Бахтизина. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – С. 145–178.

8. *Сираева И.Н., Гимаев Р.Н.* Сера и ее производные в нефтях Башкортостана // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2001. – № 5. – С. 26–30.

9. *Сираева И. Н.*, *Ляпина Н. К.*, *Парфенова М. А.*, *Улендеева А. Д.*, *Никитина Т. С.* Сероорганические соединения нефтей различного типа // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002.– № 9. – С. 78–83.

10. *Сираева И. Н.*, *Ляпина Н. К.* Выделение и переработка сераорганических соединений из нефтей Урало-Поволжского региона // История науки и техники. – 2010.– № 12, спец. выпуск № 4. – С. 107–109.

11. *Баева Л. А.*, *Улендеева А. Д.*, *Галкин Е. Г.*, *Ерастов А. С., Филимонов С. Н.*, *Ляпина Н. К.* Гамма-кетосульфиды из тиолов Оренбургского газоконденсата // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 4. – С. 32–35.

12. *Сираева И. Н., Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Улендеева А. Д., Никитина Т. С.* Исторические аспекты исследований сераорганических соединений нефти. Сообщение 1. Идентификация структуры и анализ состава // Башкирский химический журнал. – 2004. – Т. 11. – № 3. – С. 78–84.

13. *Сираева И. Н., Ляпина Н. К., Парфенова М. А., Улендеева А. Д., Никитина Т. С.* Исторические аспекты исследований сераорганических

соединений нефти. Сообщение 2. Химические превращения // Башкирский химический журнал. – 2004.– Т. 11. – № 3. – С. 102–108.

14. *Ревельский И. А.*, *Афанасьева Е. Л., Федосеева М. В., Леонтьева С. А., Капинус Е. Н., Ревельский А. И.* Новый метод одновременного и высокочувствительного определения суммарного содержания F-, Cl-, Br- и S-органических соединений в продуктах нефтепереработки // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 5. – С. 359–362.

15. *Ахмадуллина А. Г.*, *Ахмадуллин Р. М.* О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – Т. 44. – № 6. – С. 47–53.

16. *Безворотный П. В.* Безотходная технология окислительной демеркаптанизации моторных топлив: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Пермь, 2004. – 23 с.

17. *Ахмадуллин Р. М.*, *Ахмадуллина А. Г.*, *Агаджанян С. И. и др.* Демеркаптанизация бутановой фракции на ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез» // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 3. – С. 12–13.

18. *Мазгаров А. М.*, *Вильданов А. Ф., Копылов Ю. П.* Ресурсы меркаптан-содержащих нефтей и газовых конденсатов и особенности их переработки // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. – 2004. – № 1. – С. 67–72.

19. Переработка нефти / пер. с англ. Леффлер Л. М. – М.: Олимп-Бизнес, 2004. – 223 с.

20. *Усманов У. Р., Усманов Р.*, *Аминов М. А., Куканиев М.А.* Продукты взаимодействия серной кислоты с сернистыми соединениями широкой фракции высокосернистой нефти и их структурные особенности // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2014. – Т. 57. – № 2. – С. 127–133.

21. *Теляшев Г. Р., Теляшева М. Р.*, *Теляшев Г. Г.*, *Арсланов В. А.* Технология совмещенной стабилизации и очистки нефти от сероводорода и меркаптанов // Нефтегазовое дело. – 2010. – № 1. – С. 1–7.

22. *Ишмияров Э.Р.* Реагенты для нефтепромысловой химии (нейтрализаторы сероводорода, ингибиторы солеотложения и бактерициды) на основе полуацеталей формальдегида: дис. ... канд. хим. наук. – Уфа, 2016. – 147 с.

23. *Мумриков М.В.* Высокоэффективные поглотители сероводорода из мазута на основе азометинов: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2016. – 140 с.

24. *Михайлова Н. Н.*, *Сираева И. Н.* Удаление сероводорода и легких меркаптанов из попутного нефтяного газа // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: материалы XXX Международной научно-технической конференции «Реактив-2016». – Уфа: Реактив, – 2016. – С. 187–188.

25. *Ставицкая А.В.* Разработка методов окислительного модифицирования нефти и продуктов ее переработки: дис. ... канд. техн. наук. – М., 2015. – 135 с.

26. *Ставицкая А. В., Константинова М. Л., Сафиева Р. З.* Анализ продуктов озонирования сернистых соединений нефти методом масс-спектрометрии ультравысокого разрешения // Нефтехимия. – 2016. – Т. 56. – № 4. – С. 392–396.

27. *Кривцов Е. Б., Головко А. К.* Кинетика окисления сернистых соединений дизельной фракции нефти озоно-кислородной смесью // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 157–161.

28. *Копылов А.Ю.* Технологии подготовки и переработки сернистого углеводородного сырья на основе экстракционных процессов: автореф. дис. … д-ра техн. наук. – Казань, 2008. – 24 с.

29. *Бадикова А.Д.* Разработка комплексных технологий переработки серосодержащих отходов нефтеперерабатывающих производств с получением целевых продуктов: автореф. дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа, 2013. – 29 с.

30. *Шарипов А.Х.* Получение сероорганических соединений из природного углеводородного сырья // Нефтехимия. – 2004. – Т. 44. – № 1. – С. 3–10.

31. *Носарева Л.* Новораздольская сера: стремительное начало и бесславный конец // Междунар. общ.-полит. еженедельник «Зеркало недели». – 2002. – № 20.

32. *Гайдин А.* Смерть серы, рождение озер // The Chemical Journal. – 2005. – № 9. – С. 45–47.

33. *Маргалик Е. А.* Использование серы в дорожном строительстве стран Европы и Северной Америки // Строительство и недвижимость. – 2005. – С. 7–12.

34. *Sangalov Yu. A., Karchevsky S.G., Zakeyev S.N., Zarionov S.Z., Shestopal Ya. Z.* The preparation of some monomeric and polymeric compounds with polysulfide groupings and composition based on them // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2007. – V. 13. – P. 281–301.

35. *Михайлова Н.Н., Сираева И.Н.* Сера. Часть 1. Неорганические соединения серы: учеб. пособие / под общ. ред. проф. С.С. Злотского // Сер. Молекулы и реакции.– Уфа: УГНТУ, 2017.– Вып. 8. – 69 с.

36. *Ляпина Н. К.* Химия и физикохимия сероорганических соединений нефтяных дистиллятов.– М.: Наука, 1984.– 120 с.

37. *Калимгулова А. Н., Парфенова М. А.*, *Улендеева А. Д.*, *Ляпина Н. К.*, *Хисамутдинов Р. А.*, *Муринов Ю. И.* Кетосульфиды на основе трет-додецилмеркаптана и их экстракционные свойства по отношению к палладию (II) и золоту (III) // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, вып. 11. – С. 1818–1821.

38. *Ляпина Н. К., Марченко Г. Н., Парфенова М. А., Галкин Е. Г., Гришина Р. Е., Нугуманов Р. М.* Идентификация сераорганических соединений, выделенных диметилформамидом из архангельской нефти // Башкирский химический журнал. – 2007. – Т. 14. – № 1. – С. 55–61.

39. *Лобачев А. Л., Лобачев И. В., Никитина М. Н., Ревинская Е. В., Фомина Н. В.* Газовая хроматография в определении серосодержащих соединений в нефти и нефтепродуктах // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. – Т. 13, вып. 4. – С. 523–527.

40. *Сергун В.П., Грокопович И. Ю.*, *Мин Р. С.* Хроматографическое выделение сернистых соединений из нефти с использованием тетрахлорида олова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 417–422.

41. *Михайлова Н. Н., Сираева И. Н., Злотский С.С.* Особенности экологии переработки сернистых нефтей // Вторая международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Химические проблемы современности». – Донецк, 2016. – С. 108.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗОЛА В РИФОРМАТЕ

К.Г. Абдульминев, А.Ф. Ахметов

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Рост автомобильного парка и связанное с ним увеличение загрязнения окружающей среды предъявляют все более жесткие требования к качеству вырабатываемых бензинов в части их экологических свойств. Целью данной работы является анализ современных требований, предъявляемых к качеству автомобильных бензинов, анализ тенденций в производстве экологически чистых топлив – в частности, решение проблемы высокого содержания бензола в риформате.

Бензиновые фракции риформинга – основные компоненты товарных автомобильных бензинов, в которых вследствие специфики процесса получения неизбежно высоко содержание ароматических углеводородов (до 70%), в том числе наиболее токсичного компонента – бензола (2–7%) [1].

В РФ концентрация бензола в товарном бензине ограничивалась ГОСТ 51105-97 на уровне 5% мас., такие требования позволяли производить автомобильные бензины с использованием катализата без дополнительной переработки. Однако с вступлением в силу новых требований, ограничивающих содержание бензола до 1% об. [2], для получения моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами приходится прибегать к чрезмерному разбавлению риформата дорогостоящими высокооктановыми компонентами, либо использовать технологические способы снижения содержания бензола в риформате [3–5].

Возможности риформинга, используемые для увеличения октанового числа суммарного бензинового фонда, ограничены. При ужесточении режима риформинга значительно снижается выход катализата (0,8–0,85% на пункт повышения октанового числа), а содержание ароматических углеводородов в риформате достигает 70–75%, в том числе до 10% бензола. Поэтому для получения компонентов моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами не-

обходимо изменение технологии их производства, которую можно разделить на две основные группы [6–13].

К первой группе можно отнести технологии, направленные на удаление предшественников бензола из сырья риформинга. Это достигается за счет повышения конца кипения легкой бензиновой фракции до 95–98 °С, при этом в нее переходит основная часть циклогексана, метилциклопентана и часть метилциклогексана. В результате при переработке тяжелой нафты содержание бензола в риформате снижается с 3–5 до 0,9–1,1%. Однако предварительное фракционирование не исключает образование бензола в процессе риформинга.

Вторая группа решает проблему удаления бензола из продуктов риформинга. Основное количество бензола (до 80–90%) содержится в легкой фракции риформата н.к. 85–90 °С, селективная переработка которой возможна следующими методами:

– гидрирование бензола с образованием циклогексана, приводящее к некоторому снижению октанового числа компонента;

– экстрактное выделение чистого бензола, рентабельное только при его дальнейшем эффективном использовании;

– алкилирование низкомолекулярными олефинами, позволяющее не только решить проблему удаления бензола, но и повысить выход целевого высокооктанового компонента;

– гидроизомеризация бензола до циклогексана с последующей изомеризацией в метилциклопентан с некоторым увеличением октанового числа и выхода целевого компонента [14].

Таким образом, селективная переработка бензольной фракции риформата методами алкилирования и гидроизомеризации позволяет получить высокооктановый компонент бензина с содержанием бензола до 0,9 % мас., удовлетворяющий современным требованиям моторных топлив с улучшенными экологическими свойствами.

Широкие фракции риформата содержат 3–6 % бензола, что многократно превышает требования современных европейских стандартов (<1 % об.). Радикальный способ удаления бензола – ректификация риформата. Наиболее эффективное выделение из риформата (МОЧ 95–96) промежуточной бензолсодержащей фракции. Возможный отбор бензола при этом составляет 90 %. Выделенная из катализата фракция характеризуется октановым числом 72–78.

В литературе [15] в качестве варианта рассматривается метод гидрирования бензола в составе головных фракций, выделенных из смеси перед входом в последний реактор установки риформинга. Например, гидрирование бензола в циклогексан на катализаторе RG-482 обеспечивает снижение концентрации бензола до 0,03–0,04 % мас. (табл. 1).

Таблица 1

Содержание бензола в катализате

Сырье процесса, фракция	До гидрирования		После гидрирования	
	Содержание бензола, % мас.	МОЧ	Содержание бензола, % мас.	МОЧ
н.к. 85 °С	8,89	76,7	0,04	75,3
н.к. 95 °С	6,67	70,3	0,03	68,5
н.к. 105 °С	6,20	74,3	0,03	69,2

В результате гидрирования значительно снижается октановое число для фракций н.к. 95 °С и н.к. 105 °С, так как в них содержатся толуол и ароматические C_{8+}, гидрирование которых нежелательно.

Отечественный процесс «Деболк» [16], разработанный фирмой «ОЛКАТ», заключается в селективной гидроизомеризации бензола, содержащегося в легкой части риформата, до метилциклопентана. Особенностью катализатора и процесса является повышение октанового числа продукта на несколько пунктов после превращения бензола в иные углеводороды. В случае гидроизомеризации фракции н.к. 85 °С риформата это увеличение составляет 2–3 пункта [17].

Процесс осуществляется на цеолитсодержащем катализаторе К-150 Б, содержащем металл платиновой группы и промоторы, при 250–270 °С, давлении 2–3 МПа с рециркуляцией водорода. Высокая активность катализатора позволяет очищать продукт до остаточного содержания бензола 0,1–0,2% мас., при этом выход целевого продукта составляет около 98% мас. [18–20].

Наряду с превращение бензола в метилциклопентан происходит также изомеризация части парафинов сырья высокооктановые изомеры. При 250 °С и выше октановое число продукта уже превышает октановое число сырья.

Технология процесса достаточно проста, катализатор устойчив к примесям сырья и влаги.

Установка для конверсии бензола путем его селективной гидроизомеризации может располагаться как отдельно, так и быть комбинирована с установкой риформинга.

Принципиальным отличием применяемого катализатора в технологии «Деболк» является возможность совместной переработки легкой прямогонной фракции н.к. 85 °С и бензолсодержащих фракций риформата. В этом случае достигается как гидрирование бензола с изомеризацией циклогексана в высокооктановый метилцикплопентан, так и изомеризация пентан-гексановой части смешанного сырья [21]. Октановые числа продукта в этом варианте определяются углеводородным составом сырья и режимом процесса, однако в отличие от процессов гидрирования бензола имеет место увеличение октановых характеристик [22, 23].

Модернизированный процесс риформинга с гидроизомеризацией РИГИЗ разработан в УГНТУ с целью получения катализатов с пониженным содержанием как бензола (менее 1%), так и общей суммы ароматических углеводородов (менее 45%) [24–29].

Процесс РИГИЗ предполагается совершенствовать в двух направлениях:

– расширение фракционного состава сырья процесса гидроизомеризации до пределов толуольной фракции риформата;

– замена процесса традиционной гидроизомеризации аренов в циклоалканы реакциями гидрогенолиза нафтенов с последующей изомеризацией получаемых алканов.

Снижение октанового числа риформата с увеличением степени гидрирования аренов в соответствующие цикланы значительно возрастает при переходе от бензольной к толуольной фракции. Низкотемпературная изомеризация полученных алканов толуольной фракции риформата компенсирует убыль октанового числа при значительном содержании общей суммы ароматических углеводородов.

Для решения данной проблемы была разработана принципиально новая технология каталитического риформинга бензина, суть которой состоит в оптимизации углеводородного состава реакционной смеси путем межступенчатой дифференциации риформата.

Такое разделение реакционной смеси помимо снижения концентрации бензола в конечном продукте риформинга способствует снижению реакций коксообразования в последнем реакторе, а также позволяет уменьшить на 10–15% загрузку дорогостоящего платинового

катализатора в нем благодаря сокращению потока реакционной смеси через третью ступень риформинга [30].

Предлагаемая технология дает возможность получить более качественный риформат с пониженным содержанием бензола (3–4% вместо 6–8%) и соответственно значительно снизить расход дорогостоящих высокооктановых компонентов на компаундирование товарного бензина, что крайне важно в условиях сложившейся системы бензинового производства в России, не способной к быстрому и значительному увеличению мощностей процессов каталитического крекинга, изомеризации и гидрокрекинга.

Литература

1. *Азев В.С., Емельянов В.Е., Туровский Ф.В.* Автомобильные бензины. Перспективные требования к составу и свойствам // ХТТМ. – 2004. – № 5. – С. 20–24.

2. ГОСТ Р 51866-2002 (ЕН 228-99) Государственный стандарт Российской Федерации. Топлива моторные. Бензин неэтилированный. – 2002.

3. *Абдульминев К.Г.* Технологии автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами. – Уфа.: Уфимский государственный нефтяной технический униерситет, 2011. – 103 с.

4. *Абдульминев К.Г., Манушков В.А., Гибадуллин А.Х.* Исследование трансалкилирования бензола и ароматических углеводородов C_{9+} в составе реформата // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. – 2014. – № 6. – С. 481–505.

5. *Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф.* Технология получения автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка и нефтехимия-2006», 24 мая 2006 г. – Уфа: Издательство ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», 2006. – С. 121–122.

6. *Везирова Н.Р., Везиров Р.Р.* Развитие технологии получения бензина из прямогонной бензиновой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2000. – № 1. – С. 19–22.

7. *Ермолаева Н.А.* К вопросу о содержании бензола в бензинах и автомобильных выбросах в атмосферу // Переработка нефти и нефтехимия. Экспресс-информация. – 1997. – № 16. – С. 9–12.

8. *Абдульминев К.Г., Манушков В.А., Гибадуллин А.Х.* Технологии снижения бензола в бензинах каталитического риформинга // Нефтегазовое дело. – 2013. – Т. 11. – № 4. – С. 137–140.

9. *Левощенко А.С., Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Морозов А.Н.* Перспективные процессы снижения содержания бензола в риформате // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 5. – С. 8–9.

10. *Манушков В.А., Гибадуллин А.Х., Саттаров Д.А., Абдульминев К.Г.* Получение автомобильных бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Сборник трудов конференции «Нефтегазопереработка-2014». – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2014. – С. 46–47.

11. *Абдульминев К.Г.* Исследование технологии получения низкоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных топлив // Башкирский химический журнал. – 2003. – Т. 10. – № 3. – С. 60–62.

12. *Манушков В.А., Гибадуллин А.Х., Абдульминев К.Г.* Технологии снижения бензола в бензинах каталитического риформинга // Сборник трудов конференции «Нефтегазопереработка-2013». – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2013. – С. 82–83.

13. *Абдульминев К.Г., Ахметов А.Ф., Федоринов И.А.*Технология малоароматизированных высокооктановых компонентов автомобильных бензинов // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2004. – № 1. – С. 10–13.

14. *Терегулова Э.И., Ахмадиева А.Р., Разяпова А.М., Абдульминев К.Г.* Гидроизомеризация бензиновых фракций // Сборник материалов конференции «63-я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ». – Уфа: УГНТУ, 2012. – С. 13–14.

15. *Абдулъминев К.Г.* Разработка и внедрение новых топливно-нефтехимических схем переработки бензиновых фракций: дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа: УГНТУ, 1997. – 344 с.

16. *Марышев В.Б., Можайко В.Н., Сорокин И.И.* Технология удаления бензола из риформатов для НПЗ топливного направления // Материалы научно-практической конференции «Развитие нефтегазового комплекса – основа развития регионов», 2006 г. – СПб.: Химиздат, 2007.

17. *Ахметов Т.В., Терегулова Э.И., Абдульминев К.Г., Богданова З.Х.* Варианты комбинированной технологии каталитического

риформинга и изомеризации бензиновых фракций // Нефтегазовое дело. Электорнный научный журнал. – 2013. – №3. – С. 284–290.

18. *Ахметов Т.В., Абдульминев К.Г.* Исследование технологии раздельной и совместной гидроизомеризации бензолсодержащей фракции риформата // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2009. – № 1. – С. 12–15.

19. *Ахметов Т.В., Абдульминев К.Г., Марышев В.Б.* Гидроизомеризация бензиновых бензолсодержащих фракций на различных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2011. – № 2. – С. 14–17.

20. *Ахметов Т.В., Терегулова Э.И., Абдульминев К.Г.* Варианты комбинированных технологий каталитического риформинга и изомеризации // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 12. – С. 27–29.

21. *Абдульминев К.Г., Богданова З.Х., Сахибгареева Ю.Р.* Исследования комбинированной технологии гидрирования и изомеризации бензиновых фракций // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2015», Уфа, 20 мая 2015 г. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2015. – С. 19–21.

22. *Ахметов Т.В., Макушина М.В., Абдульминев К.Г.* Исследование процесса гидроизомеризации прямогонной бензиновой фракции 70–85 ºС в смеси с бензолсодержащей фракцией риформата н.к.-90 ºС // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2010», Уфа, 26 мая 2010 г. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2010. – С. 101–102.

23. *Абдульминев К.Г., Богданова З.Х.* Исследование кобминированной технологии гидрирования и изомеризации бензиновых фракций // Материалы 66-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ, Уфа, 16 апреля 2015 г. – Уфа: УГНТУ, 2015. – С. 111–112.

24. *Ахметов А.Ф.* Разработка и исследование комбинированного процесса риформинга бензиновых фракций: дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 1975. – 156 с.

25. *Ахметов А.Ф.* Разработка комбинированной технологии производства высокооктановых неэтилированных бензинов и ароматических углеводородов: дис. ... д-ра техн. наук. – Уфа, 1986. – 335.

26. *Ахметов А.Ф., Абдульминев К.Г., Сайфуллин Н.Р.* Технология получения высокооктановых бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2001. – № 1 – С. 93–96.

27. *Ахметов А.Ф., Красильникова Ю.В.* Производство топлив с улучшенными экологическими свойствами // Георесурсы. – 2009. – № 2. – С. 20–22.

28. *Абдульминев К.Г., Богданова З.Х., Терегулова Э.И.* Комбинированная технология риформинга и изомеризации бензиновых фракций // Материалы международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка-2013», Уфа, 22 мая 2013 г. – Уфа: ГУП ИНХП РБ, 2013. – С. 40–41.

29. *Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф.* Использование процесса РЕГИЗ с блоком межступенчатой ректификации риформата для получения бензинов с улучшенными экологическими свойствами // Башкирский химический журнал. – 2005. – Т. 13. – № 5. – С. 68–71.

30. *Кондрашев Д.О., Ахметов А.Ф., Кондрашева Н.К.* Модернизация процесса каталитического риформинга бензина путем применения блока межступенчатого фракционирования катализата // Интервал. Передовые нефтегазовые технологии. – 2007. – № 4. – С. 93–96.

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ И ПРИМЕНЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д.Е. Бугай, О.Р. Латыпов, Г.Р. Солоп

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Одно из центральных мест современной нефтехимии занимает создание и оценка эффективности применения новых ингибиторов коррозии конструкционных сталей. Накоплен значительный опыт получения из многотоннажных олефинов, гликолей, аминов и других соединений полифункциональных карбо- и гетероциклов, способных тормозить разрушение материалов в агрессивных средах.

Начало активных исследований в области коррозии металлов можно отнести к середине XX века в связи с бурным ростом металлургической, химической, нефтегазодобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности. Необходимость таких исследований была обусловлена коррозионным износом оборудования, связанным с функционированием систем «металл – коррозионная среда». Так, в Республике Башкортостан (РБ) потери металла, связанные с коррозионным разрушением, в настоящее время достигают 90 тыс. т/г.

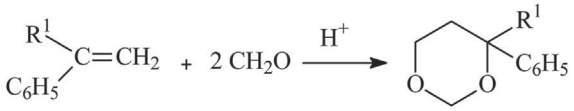
В РБ работы по изучению и применению ингибиторов коррозии были начаты в конце 1940-х – начале 1950-х гг. Первые исследования противокоррозионных свойств органических веществ, проведенные в Уфимском нефтяном институте, не имели направленного характера. Оценка ингибирующей способности полученных соединений входила в состав научных работ в качестве прикладной части. Однако полученные результаты показали перспективность использования ряда органических соединений для защиты от коррозии оборудования топливно-энергетического комплекса.

Предысторией развития научного направления по защите металлов от коррозии под руководством профессора Д. Л. Рахманкулова явилась его совместная научная деятельность с профессором Э. М. Гутманом, который в 1970-е гг. в СССР был одним из ведущих специалистов в области коррозии металлов под напряжением, имел широкую известность в научном мире как автор оригинальных работ по теории механохими-

ческих явлений и коррозии металлов. Под руководством Э. М. Гутмана на кафедре «Технология металлов» Уфимского нефтяного института сформировалась научная школа, давшая значительный импульс исследованиям в области механохимии металлов и защиты от коррозии.

1. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их гетероаналогов

В период 1980–1990 гг. под руководством профессора Д. Л. Рахманкулова А. В. Тюриным предложено использовать в качестве ингибиторов коррозии циклические ацетали [1]. В частности, высоким защитным действием в сочетании с низкой токсичностью и относительной доступностью характеризуются 4-замещенные-1,3-диоксаны. Последние были успешно синтезированы конденсацией олефинов с формальдегидом в присутствии кислотных катализаторов Предложен одностадийный метод безотходного получения 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана, подобраны оптимальные условия реакции [2]:

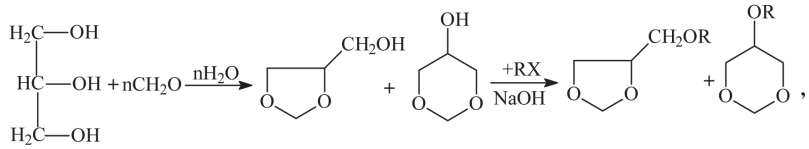


$R^1 = H, C_6H_5$

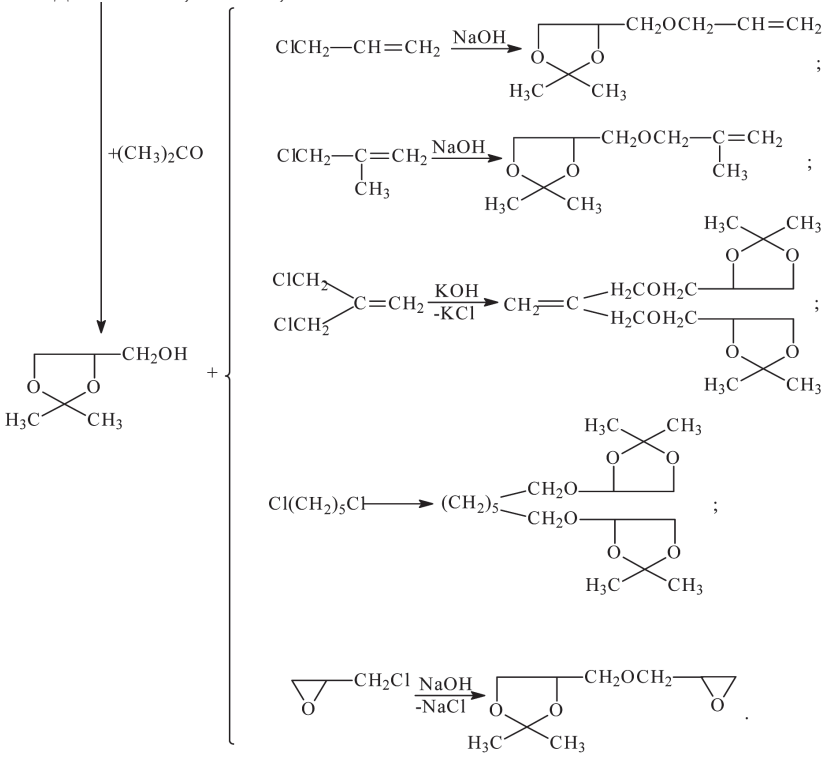
Установлено, что 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан по защитным характеристикам не уступает известным ингибиторам («Север», И-2А, ИКБ-4, «Марвелан» и др.). Кроме того, исследования показали, что добавка эмульгаторов в продукты конденсации α-метилстирола с формальдегидом позволяет повысить защитный эффект на 15–20 %. Максимальная эффективность достигалась при подаче ингибитора в скважину непосредственно перед солянокислой обработкой (15 %-ный HCl). Степень защиты при концентрации в солянокислой среде 2 г/л составила 92–94 %. Созданный ингибитор получил серийное наименование МСФ (4-метил-4-фенил-1,3-диоксан – 60 %, 4-фенил-5,6-дигидро-2H-пиран – 1 %, α-метилстирол – 5 %, эмульгатор ОП-7 – 5 %, метанол – 2 %, вода – 27 %). Расчетный экономический эффект от однократной обработки 300 скважин водным раствором HCl с МСФ на нефтепромыслах АНК «Башнефть» составил более 500 тыс. руб. (в ценах 1988 г.).

В дальнейшем под руководством проф. Д. Л. Рахманкулова и проф. Д. Е. Бугая А. И. Габитовым (1985–1990 гг.) и А. Б. Лаптевым (1995 – 2000 гг.) были исследованы ингибиторы на основе циклических ацеталей и их производных для защиты низколегированных сталей от коррозионно-механического разрушения [3].

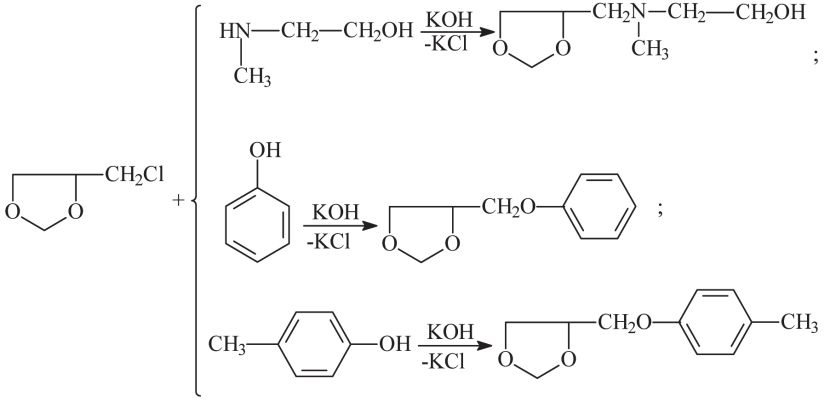
А. И. Габитовым был разработан способ получения гидрокси-1,3-диоксациклановв, которые служили исходными реагентами для синтеза широкой гаммы алифатических непредельных спиртов, фенолов, аминов, замещенных тетрагидрофуранов:



где R = Alk, X = Cl, Br.



4-метилен(N-метиламиноэтанол)-1,3-диоксолан, 4-фенилоксиметил-1,3-диоксолан, 4-(4-метилфенокси)метил-1,3-диоксолан синтезировали исходя из 1-хлорметил-1,3-диоксолана:



В данных исследованиях была доказана принципиальная возможность использования замещенных 1,3-диоксоланов в качестве ингибиторов сероводородной коррозии низколегированных сталей. Обоснованы рациональные пути синтеза ряда циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов, которые с высоким эффектом замедляют катодную реакцию водородной деполяризации. Изученные соединения склонны к хемосорбции на поверхности стали 17Г1С. Определение для этих соединений степени защиты металлов от сероводородного растрескивания показало, что наибольшей ингибирующей активностью обладает 4-аллилоксиметил-1,3-диоксоланы.

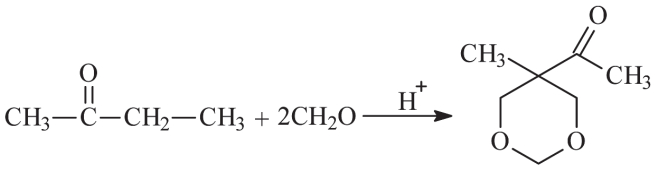
До 1990 г. было недостаточно изучено влияние напряженно-деформированного состояния металла на эффективность ингибиторной защиты сероводородной коррозии. В работах проф. Д. Е. Бугая и д.т.н. А. Б. Лаптева (1990–2000 гг.) рассмотрено влияние механических нагрузок различной природы на скорость коррозионного разрушения конструкционных сталей. Происходящее в этом процессе наводороживание оказывало значительное влияние на прочностные свойства металла. Кроме того, были систематизированы результаты применения полученных ранее ингибиторов коррозии на основе N-, O-, S-содержащих органических соединений. Сформулирована

и доказана целесообразность проведения дальнейших исследований по изучению использования соединений класса циклических ацеталей и их гетероаналогов в качестве ингибиторов коррозии.

А. Б. Лаптевым были синтезированы и исследованы индивидуальные гетероатомные соединения (более 40), из которых наибольшую эффективность проявили: 5-метил-5-ацетил-1,3-диоксан, 2,4,8,10-тетраоксоспиро-5,5-ундекан.

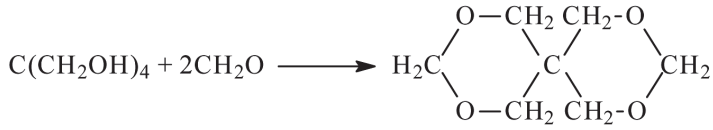
Исследуемые вещества получали по следующим реакциям:

1) 5-метил-5-ацетил-1,3-диоксан:



;

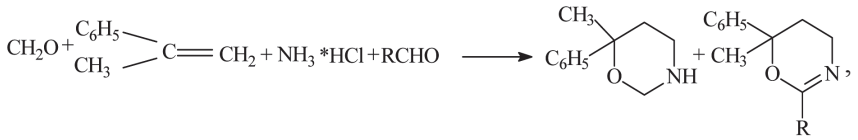
2) 2,4,8,10-тетраоксоспиро-5,5-ундекан:



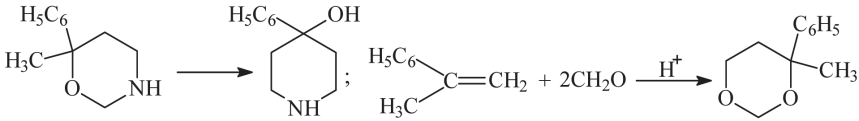
.

Тестирование потенциальных ингибиторов проводили на образцах стали 17Г1С в модельной среде NACE 01-77 (5 % CH_3COOH + 3,5 г/л H_2S) и в сероводородных средах различной минерализации. Установлено, что изученные ингибиторы замедляют общую коррозию (ОК) на 80–90 %, сероводородное растрескивание (СР) на 50–96 % и снижают коррозионную усталость (КУ) на 30–40 %. Для данных органических веществ характерным является смешанный тип адсорбционного взаимодействия с металлической поверхностью, они относятся к ингибиторам смешанного действия. На основе проведенных исследований был создан ингибитор коррозии Реакор-1 (пирановая фракция – 67 %, алкилимдазолин – 14 %, толуол – 13 %, ПАВ – 6 %), разработана технологическая схема его промышленного получения. Применение одной тонны данного ингибитора в течение двух месяцев в 1995 г. в НГДУ «Краснохолмскнефть» привело к двукратному снижению числа прорывов трубопроводных систем поддержания пластового давления и нефтесбора.

В 1990–1995 гг. М. В. Ханченко под руководством проф. Е. А. Кантора исследовала пути получения замещенных 1,3-оксазинов. Найдено, что взаимодействие олефинов и их производных с аминами и нитрилами в присутствии альдегидов является удобным способом получения 1,3-оксазинов и их производных. Реакция протекает с образованием двух основных продуктов – 6-метил-6-фенил-1,3-оксазина и 2-алкил-6-метил-6-фенил-5,6-дигодро-1,3-оксазина:



где R = C_3H_7; *изо*-C_3H_7; C_4H_9; *изо*-C_4H_9,
а также побочных продуктов – пиперидинола и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана:



М. В. Ханченко установлено, что каждый из компонентов реакционной смеси является потенциальным ингибитором коррозии в водных растворах минеральных кислот (HCl, H_2SO_4). Ингибирующая композиция была создана на базе реакционной смеси без ее разделения на индивидуальные компоненты. Полученный многокомпонентный ингибитор коррозии проявил защитный эффект 96 % при концентрации 1,5 мг/л в солянокислых (15 % HCl) высокоминерализованных средах.

Промысловые испытания показали высокую степень корреляции с данными лабораторных экспериментов. Фактический экономический эффект от использования 1т ингибитора на НГДУ «Иголнефть» составил 156 тыс. руб. (в ценах 1992 г.).

Лучшие ингибиторы среди замещенных 1,3-дигетероциклоалканов проявили защитный эффект 85 – 99 % (табл. 1).

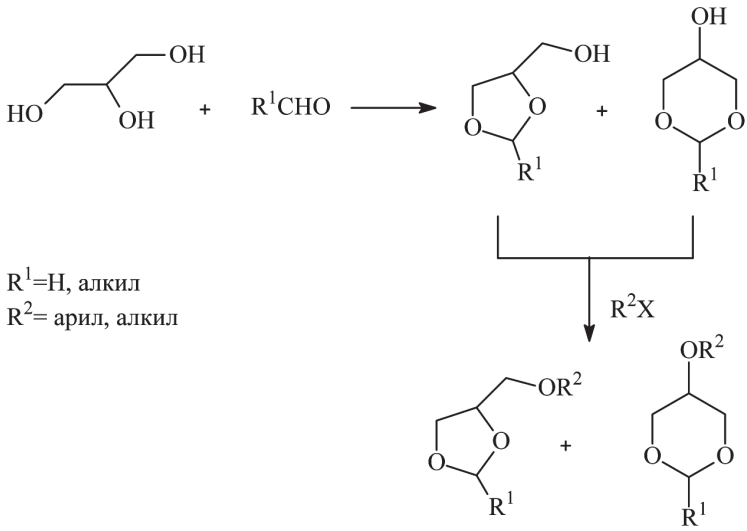
Таблица 1

Степень защиты конструкционных сталей при использовании ингибиторов на основе циклических ацеталей и их гетероаналогов в соляно- и сернокислых средах

Ингибиторы	Степень защиты, %		
	Общая коррозия	Сероводородное растрескивание	Коррозионная усталость
4-метил-4-фенил-1,3-диоксан	92–94	–	–
4-аллилоксиметил-1,3-диоксолан	–	95–98	32–34
5-метил-5-ацетил-1,3-диоксан	80–99	50–96	30–40
2,4,8,10-тетраоксоспиро-5,5-ундекан			
изобутил(2-метилсилокси(этил) циклогексан-2-он,1-ил) метиламин			
6-метил-6-фенил-1,3-оксазин	85–95	–	–
2-алкил-6-метил-6-фенил-5,6-дигодро-1,3-оксазин			

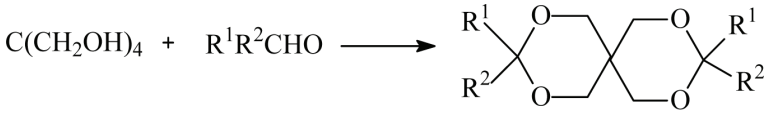
Исследования ингибирующих свойств циклических ацеталей и их гетероаналогов были одними из первых в ряду работ по защите металлов от коррозии, проведенных в УНИ в 1985–1995 гг. Доказана возможность замедления химической коррозии, коррозионно-механического разрушения сталей, а также сероводородного растрескивания низколегированных сталей 17Г1С и сталь 20 в соляно- и сернокислых минерализованных средах в присутствии насыщенных гетероциклов. При разработке состава ингибиторов впервые в УНИ был применен метод полного факторного эксперимента.

На современном этапе исследований лучшие результаты были получены в случае 4-алкоксиметил- и 4-арилоксиметил-1,3-диоксацикланов:



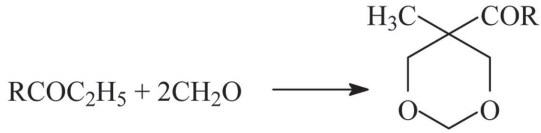
Смесь изомерных ацеталей успешно защищала поверхность конструкционной стали как от коррозионной усталости, так и от сероводородного растрескивания.

Следует отметить, что приемлемыми защитными характеристиками (более 90%) обладают также производные пентаэритрита, которые количественно образуются при конденсации тетраола с карбонильными соединениями.



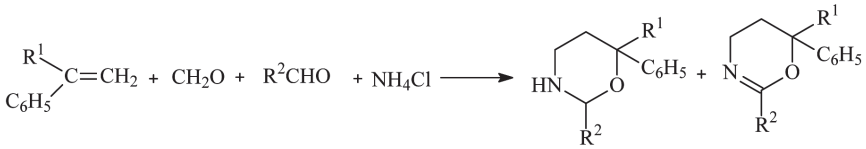
R^1, R^2 = H, алкил, арил

Промышленно доступный метилэтилкетон и его аналоги использовались для синтеза 5-замещенных-1,3-диоксанов, максимально эффективных для подавления сероводородного растрескивания.



R = CH_3, Bu, C_6H_5

Высокая адсорбция этих соединений на металле объясняется сочетанием в молекуле ацетальной и карбонильной функции[4]. Среди аналогов циклических ацеталей в качестве ингибиторов коррозии наибольший интерес представляют 1,3-оксазины и подобные[5]. Их получают конденсацией олефинов с карбонильными соединениями в присутствии хлорида аммония.



R^1= H, CH_3, R^2 = алкил

Смесь полученных гетероциклов показала высокий защитный эффект в условиях кислотной обработки нефтяных скважин [6].

2. Ингибиторы, полученные из полупродуктов и отходов нефтехимии

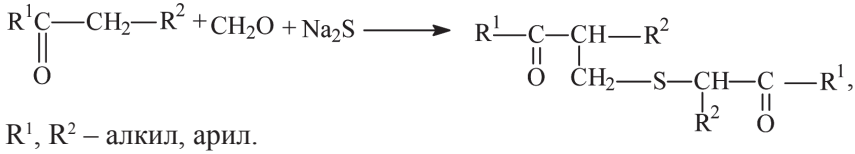
В период 1990 – 1996 гг. под руководством проф. Д. Е. Бугая М. В. Голубев исследовал аспекты получения ингибиторов сероводородной коррозии на основе кислородсодержащих продуктов нефтехимии. Найден ряд побочных продуктов синтеза 4,4-диметилдиоксана, обладающих высокой ингибирующей активностью: 3-метилбутандиол-1,3, 4-метилтетрагидропиран, 4-метил-5,6-дигидро-2Нпиран. Механизм их защитного действия состоит в адсорбционной блокировке наиболее коррозионно-уязвимых участков поверхности и увеличении энергетического барьера ионизации металла.

Разработан ряд композиций, включающих фракцию диоксановых спиртов и пиранов, получивший название ингибиторов коррозии Реакор-2 (пирановая фракция – 80 %, фракция диоксанового спирта – 20 %). На его базе проф. Д. Е. Бугаем и М. В. Голубевым был создан ряд композиций серии Реакор.

Испытания полученных ингибиторов в минерализованных сероводородсодержащих средах нефтяных месторождений РБ, Западной Сибири и Казахстана показали, что степень их защиты составляет 94 % и более при концентрации ингибитора в коррозионной среде 100 мг/л.

В период 1995 – 2000 гг. И. В. Голубева под руководством Д. Л. Рахманкулова и проф. Д. Е. Бугая проводила исследования по разработке ингибиторов сероводородной коррозии на основе кетосульфидов, которые присутствуют в сульфидно-щелочных стоках нефтехимических производств.

И. В. Голубевой [7] был получен ряд кетосульфидов реакцией тиометилирования кетонов:



R^1, R^2 – алкил, арил.

Смесь этих соединений была получена из неутилизированных стоков нефтехимии, а процесс их получения заключается в высокотемпературной обработке смеси, содержащей Na_2S и CH_2O.

Проведенный анализ ингибирующей способности полученных O- и S-содержащих органических соединений показал перспективность дальнейшего исследования кетосульфидов в качестве ингибиторов коррозии. Тестирование полученных соединений и композиций на их основе позволило авторам определить соединения с наиболее выраженными защитными свойствами: 3-метил-5-тиогексан-2-он, 3-метил-5тиогептан-2-он, 3,6-диметил-5-тиогептан-2-он, триметил-7-тиобицикло-[2,2,2]-октан-2-он, 3,7-диметил-5-тиононан-2,8-дион. Также выяснено, что данные соединения являются ингибиторами катодного действия и имеют склонность к хемосорбции на поверхности металла.

Композиции кетосульфидов получили названия Реакор-6 (смесь кетосульфидов – 50 %, ацетон – 40 %, уксусная кислота – 10 %), Реакор-9 (смесь кетосульфидов – 53 %, ортофосфорная кислота – 47 %) и Реакор-13 (смесь кетосульфидов – 52 %, нефрас – 47 %, эмульгатор ОП-10 – 1 %). Данные ингибиторы механохимической коррозии в сероводородсодержащих средах не уступали и даже превосходили по своей эффективности используемые в тот период отечественные ингибиторы ИФХАНГАЗ, Виказол, Викор-1А, Технохим 1М и др.

В период 1995–2000 гг. Л. Е. Каштанова под руководством проф. Д. Е. Бугая работала над созданием ингибиторных композиций для строительных сталей на основе тетрадекановой, гексадекановой, нонандекановой, докозановой, тетракозановой и других синтетических

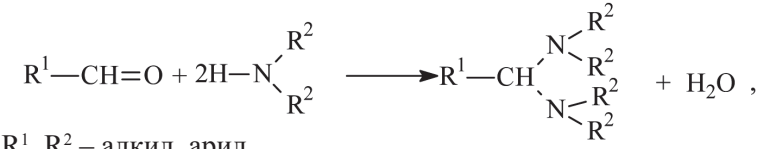
жирных кислот (СЖК) фракций C_{10}-C_{14}, C_{14}-C_{16}, C_{17}-C_{20}, а также кубовых остатков производства СЖК. Доказано, что для данных соединений адсорбция носит мономолекулярный характер, исследованные вещества проявляют смешанный характер защитного действия с преобладанием катодного торможения [8].

С целью повышения технологических свойств ингибиторов кислотной коррозии в кубовые остатки СЖК вводили растворители (для снижения вязкости и температуры застывания) и ПАВ (для увеличения диспергируемости в водных средах). Композиции на основе исследованных соединений получили серийные наименования ингибитор коррозии Реакор-7 (КО СЖК + нефрас + комплексообразователь), Реакор-7И (КО СЖК + нефрас + уксусная кислота) и др.

Промышленные испытания ингибитора Реакор-8 в НГДУ «Чекмагушнефть» показали, что степень его защиты составляет 85–91 % при концентрации 100 мг/л в H_2S- и CO_2-содержащих средах.

В 2000–2005 гг. под руководством проф. А. Т. Гильмутдинова Р. А. Рахимкуловым проводились исследования по разработке технологии производства ингибиторов коррозии на основе альдегидов и аминов [9]. Проведен анализ сырьевой базы ингибиторов коррозии, который показал, что целевые и побочные продукты производства бутиловых спиртов также могут быть использованы для производства ингибиторов и растворителей для них [10].

Для аминирования альдегидов использовали алифатические вторичные амины:



где R^1, R^2 – алкил, арил.

Оценка ингибирующих свойств полученных соединений показала, что степень их защиты в среде NACE составляет 88–92 %. Кроме того, авторами данных исследований были получены ингибиторы коррозии на основе фракций масляных альдегидов и аммиака.

В 2005–2010 гг. под руководством проф. А. Т. Гильмутдинова Ж. Ф. Рахматуллина провела в различных условиях конденсацию мочевины с различными фракциями кубовых остатков производства бутиловых спиртов и оценила эффективность защитного действия полученных реакционных смесей.

Промысловые испытания разработанных защитных составов на нефтепромысловом оборудовании Арланского и Ишимбайского месторождений в солянокислых коррозионных средах (15 % HCl) показали, что степень защиты составляет 91–92 % при концентрации ингибитора 100 мг/л.

Степень защиты сталей при использовании ингибиторов, полученных из полупродуктов и отходов нефтехимии, в различных коррозионных средах составила 65–96 % (табл. 2).

Таблица 2

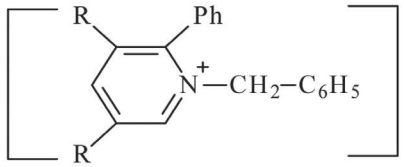
Степень защиты металлов при использовании ингибиторов на основе полупродуктов и отходов нефтехимии

Ингибиторы	Степень защиты, %		
	Общая коррозия	Сероводородное растрескивание	Коррозионная усталость
Кубовые остатки производства димерола			
4-метил-4-фенил-1,3-диоксан	92–96	–	–
4,4-диметил-1,3-диоксан			
4,4-диметил-5-оксиметил-1,3-диоксан			
5(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан			
3-метилбутандиол-1,3			
4-метилтетрагидропиран			
4-метил-5,6-дигидро-2Нпиран			
Сульфидно-щелочные стоки нефтехимических производств			
3-метил-5-тиогенсан-2-он	70–99	48–98	21–34
3-метил-5тиогептан-2-он			
3,6-диметил-5-тиогептан-2-он			
триметил-7-тиобицикло-[2,2,2]-октан-2-он			
3,7-диметил-5,7-диметил-5-тиононан-2,8-дион			
Кубовые остатки производства СЖТ			
$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	–	80–99	15–35
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$			
$CH_3(CH_2)_{17}COOH$			
$CH_3(CH_2)_{20}COOH$			
$CH_3(CH_2)_{22}COOH$			
КО СЖК			
Фракции изомерных альдегидов C_4–C_8	65–78	71–80	–

На данном этапе для оценки защитного эффекта были использованы образцы сталей Ст20, сталь 17Г1С, а также строительные стали, применяемые в нефтегазодобывающей и перерабатывающей отрасли.

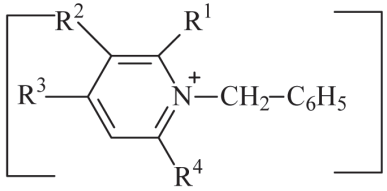
Ряд работ, посвященных созданию ингибиторов сероводородной коррозии на основе продуктов нефтехимии, были выполнены профессорами Д. Е. Бугаем и О. Р. Латыповым с сотрудниками кафедры материаловедения и защиты от коррозии [11]. Найдены эффективные реагенты на основе солей пиридина:

– 2-арил-3,5-диалкилпиридинийбензилхлориды



;

– 2,3,4,6-тетраалкилпиридинийбензилхлориды

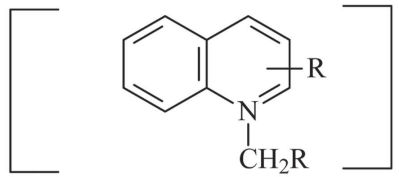


;

$R^1=R^4 = CH_3$, $R^2= R^3=CH_3$, или $R^1=R^4=CH_3$, $R^2=C_2H_5$, $R^3=CH_3$

или $R^1=R^4 = C_3H_7$, $R^2= R^3=CH_3$, или $R^1=R^4=C_3H_7$, $R^2=C_2H_5$, $R^3=CH_3$

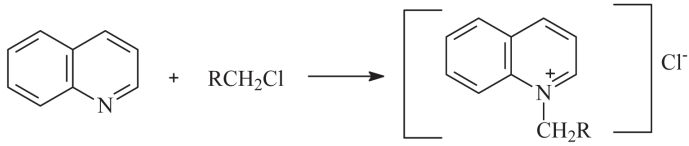
– алкилхинолинийхлориды



;

$R = C_{10}H_{21}$- $C_{20}H_{41}$

Максимальную активность проявила четвертичная соль хинолина:



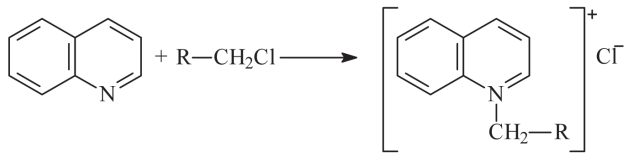
R= арил, алкил

Его использование обеспечило снижение скорости коррозии стали 20 на порядок и более в 25%-м растворе соляной кислоты.

При разработке ингибиторов из полупродуктов и отходов нефтехимии решаются экологические задачи, расширяется сырьевая база их использования, отпадает потребность в дорогостоящих импортных реагентах.

3. Ингибиторы на основе комплексов, содержащих соли переходных металлов

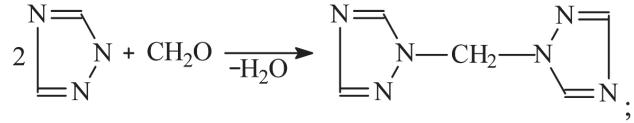
В 1995–2000 гг. Р. Э. Хаердинов под руководством проф. Д. Е. Бугая разрабатывал ингибиторы на основе четвертичных солей арилпиридинов, алкилхинолинов и триазолов для защиты от коррозии нефтедобывающего оборудования. Впервые были получены композиции кватернизацией алкилхинолинов или тетраалкилпиридинов хлоралкиларилами. Систематизированы данные о влиянии ряда факторов (адсорбционная способность соединений, характер воздействия на кинетику электродных процессов и др.) на защитные свойства рассматриваемых солей [12]. Обоснован выбор эффективных ингибиторов для различных коррозионных сред (соляная кислота, сульфат аммония, высокоминерализованные сероводородсодержащие пластовые воды). Лучший результат при тестировании на противокоррозионную активность показала композиция на основе алкилхинолинийхлоридов. Предложен метод их получения по реакции кватернизации:

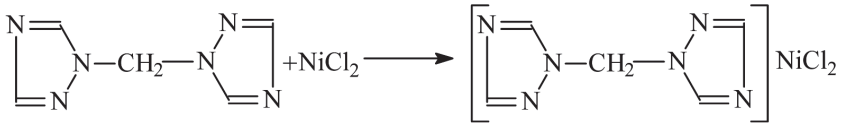


,

где R = $C_{10}H_{21}$ – $C_{20}H_{41}$.

Исследованы защитные свойства 1,2,4-триазолов, которые были получены Р. Э. Хаердиновым (1995 – 2000 гг.) по реакции Манниха в две стадии:





Целевой ингибитор коррозии (ИКУ-1) – 50 %-ный водный раствор комплекса 1,2,4-бистриазололметан – $NiCl_2$ применялся в виде смеси с бутиловым спиртом в соотношении 1 : 1. Промысловые испытания показали, что ИКУ-1 при концентрации 100 мг/л в коррозионной среде проявляет степень защиты 95 %. Для достижения такого эффекта в солянокислых и сероводородсодержащих минерализованных средах необходима его концентрация 200–250 мг/л.

Опытно-промышленные испытания ингибитора ИКУ-1 проводили в ОАО «Уфахимпром». Расчетный экономический эффект от использования 1 т ИКУ-1 составил 889200 руб. (в ценах 1998 г.) за счет увеличения межремонтного интервала.

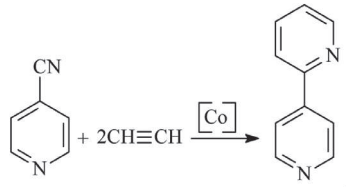
В 1995–2000 гг. Ю. Н. Эйдемиллер под руководством проф. Д. Е. Бугая разрабатывала ингибиторы коррозии металлов в сероводородсодержащих минерализованных средах. Ею был получен ряд органических комплексов, содержащих соли переходных металлов. Квантовохимические исследования позволили выявить наиболее перспективные соединения: комплекс тетраметилметилендиамина (ТММДА) + $ZnCl_2$, а также комплексы *бис*триазолилметана (БТМ) + $NiCl_2$ и БТМ + $ZnCl_2$.

На основе проведенных исследований разработаны композиции, получившие названия ингибитор коррозии под напряжением Реакор-11 ЮА, Реакор-11ЮСП (ТММДА + $ZnCl_2$ – 89 %, смесь изоционатов – 6 %, уксусная кислота – 5 %) СПМ-1 (БТМ + $NiCl_2$ – 20 %, БФ – 80 %) и СПМ-2 (БТМ + $ZnCl_2$ – 50 %, соль бензойной кислоты – 50 %). Испытания показали, что данные композиции склонны к хемосорбции на поверхности углеродистых сталей. Реакор-11

ЮА, Реакор-11ЮСП являются ингибиторами смешанного действия, а СПМ-1 и СПМ-2 – катодного.

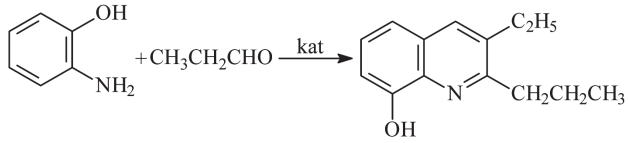
Опытно-промышленные испытания показали, что защитный эффект разработанных ингибиторов (при концентрации 50–150 мг/л) в сероводородсодержащих минерализованных средах составляет 65–75 %.

В 2005–2010 гг. проф. Д. Е. Бугай и И. В. Колобова проводили исследования гетероароматических оснований и их комплексов с солями переходных металлов в качестве ингибиторов коррозии. В частности, ряд бициклических лигандов был синтезирован из цианпиридина:



На основе комплексов γ,α'-дипиридила, проявивших наилучшие защитные свойства (97 % и более), были разработаны составы новых ингибиторов коррозии ИКП-1 (γ,α'-дипиридил – 96 %, эмульгатор ОП-10 – 4 %) и СПМ-2М (БТМ + $ZnCl_2$ – 10 %, БФ – 50 %). Исследования показали, что ИКП-1 и СПМ-2М являются ингибиторами катодного действия. Защитное действие ИКП-1 обусловлено физической адсорбцией, а СПМ-2М – хемосорбцией на поверхности углеродистых сталей.

В период 2005–2010 гг. проф. Д. Е. Бугай и А. Е. Щепетов разработали пути синтеза 2,3-дизамещенных оксихинолинов и их комплексов, которые проявляют способность ингибировать коррозию [13].



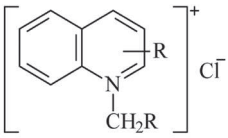
На основе комплексов 2,3-дизамещенных оксихинолинов с переходными металлами разработаны ингибиторы коррозии и солеотложения для оборотных и сточных вод. Установлено, что максимальной эффективностью обладают комплексы полученных полифункциональных карбо- и гетероциклов с солями Ni, Co и другими металлами переменной валентности [14].

Разработанные составы, включающие комплексы 2,3-диазамещенных оксихинолинов, получили названия Аквакор-7202 и Аквакор-7202М. Промышленное применение ингибитора Аквакор-7202М показало, что снижение солеотложения при его применении составляет около 90 %. Степень защиты от коррозии при применении Аквакор-7202 составила 86 %, Аквакор-7202М – 99 %.

Степень защиты ингибиторов на основе комплексов, оксихинолинов и солей переходных металлов находится в интервале 50–99 % (табл. 3).

Таблица 3

Степень защиты ингибиторов на основе комплексов, содержащих соли переходных металлов, в соляно- и сернокислых средах (конц. 15 %) для низколегированных сталей

Исследуемые соединения	Степень защиты, %		
	Общая коррозия	Сероводородное растрескивание	Коррозионная усталость
Алкилхинолинийхлориды  где R = $C_{10}H_{21} – C_{20}H_{41}$	98–95	–	–
тетраметилметилендиамин (ТММДА)	50–95	50–97	21–34
ТММДА фосфорнокислый + $ZnCl_2$			
1,2,4-бистриазолилметан (БТМ)			
БТМ + $NiCl_2$			
БТМ + $ZnCl_2$			
дипиридил	67–97	–	–
БТМ + $ZnCl_2$			
2-пропил-3-этил-8-оксихинолин	50–95	–	–
N-бутил-2-оксианилин			

Подчеркнем, что интерес к ингибиторам коррозии на основе комплексов с солями переходных металлов вызван их относительной дешевизной, экологичностью и доказанной высокой эффективностью. Сырьем для данных материалов являются отходы производства мно-

гих гетерогенных катализаторов, используемых в нефтехимической промышленности, что делает их доступными.

4. Ингибиторы на основе полифункциональных циклопропанов

Широкий круг полифункциональных циклопропанов [15] доступен на базе олефинов и диенов нефтехимического синтеза. В первую очередь, это соответствующие *гем*-дихлорциклопропаны [16].

R^1, R^2 = H, алкил, арил, галоидалкил, алкоксиалкил и др.

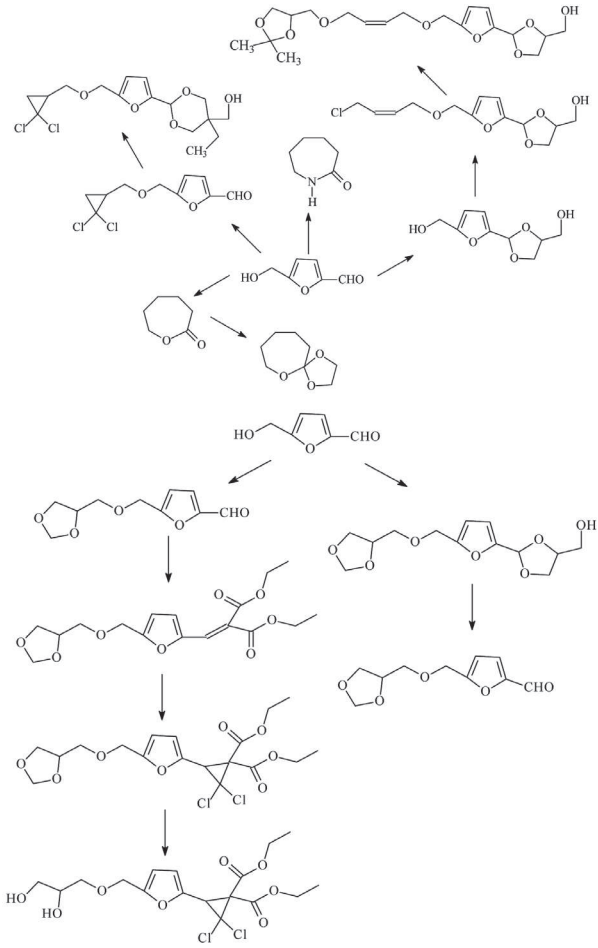
Соединения этого класса, в основном содержащие в боковых цепях атомы серы и фосфора, проявили высокую активность как ингибиторы кислотной коррозии [17].

В последние годы альтернативой нефтехимии выступает химия и технология пентозансодержащего сырья. Наибольший интерес в плане создания ингибиторов коррозии представляет соединение-платформа [18] 5-оксиметилфурфурол – важная, универсальная и возобновляемая основа.

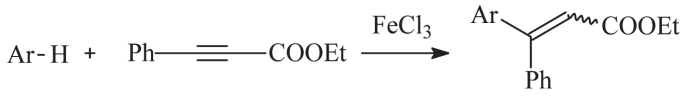
5-ГМФ имеет одну гидроксильную, одну альдегидную группы и фурановое кольцо. Таким образом, он может быть использован как универсальный предшественник для синтеза различных химических веществ: пищевых добавок, полимерных материалов, пластмасс, а также в производстве биотоплива [19].

На его основе синтезирован ряд карбо- и гетероциклических соединений с обширной областью применения. Так, кислородсодержащие гетероциклы являются составными компонентами сильнодействующих фармакологических препаратов. В частности, показано, что 3-(2H)-фураноны, получаемые на основе 5-гидроксиметилфурфурола, являются селективными ингибиторами COX-2, что обусловливает их противовоспалительные свойства. Некоторые 3-(2H)-фураноны проявляют цитотоксические свойства и способны тормозить рост злокачественных опухолей. Известно большое число 3-(2H)-фуранонов, обладающих противоаллергическим, антибактериальным, противогрибковым действием. 3-(2H)-фураноны используются и как удобные строительные блоки в синтезе природных соединений.

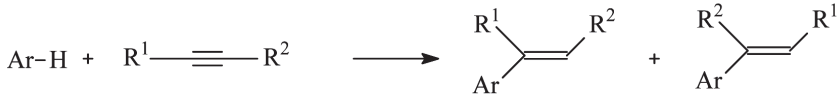
Также среди производных 5-гидроксиметилфурфурола найдены высокоэффективные ингибиторы коррозии [20]. Следует отметить, что 5-гидроксиметилфурфурол в последние годы широко используется в синтезе полифункциональных соединений. На его основе получены двухосновные спирты, альдегиды и кислоты, которые успешно используются в синтезе полиэфиров и полиацеталей. Парциальное окисление альдегидной группы до кислотной позволило получить 5-оксиметил-фуранкарбоновую кислоту, олиго- и полиэфиры которой востребованы в медицинской химии [9].



Наиболее перспективными в качестве ингибиторов коррозии представляются продукты алкилирования ароматических углеводородов [14].

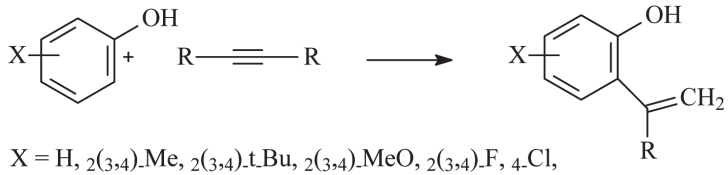


Перспективным представляется введение в структуру синтезированных соединений дополнительного бензольного кольца, способного к π-электронному взаимодействию с поверхностными кластерами атомов железа.



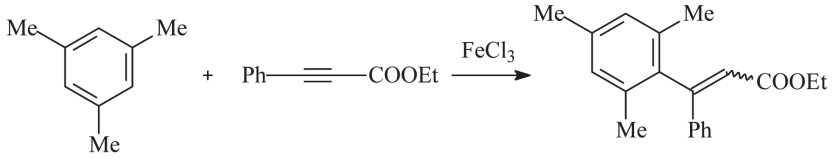
R_1, R_2 = Alk, Ph; Ar = Ph, $_4$-MeC_6H_4, $_3$-FC_6H_4.

Установлена нелинейная зависимость антикоррозионного действия соединений от числа углеродных атомов в алкилфенольной группе с проявлением наибольшего защитного действия.



X = H, $_{2(3,4)}$-Me, $_{2(3,4)}$-t-Bu, $_{2(3,4)}$-MeO, $_{2(3,4)}$-F, $_4$-Cl, $_4$-Me_2N, $_{2(4)}$-F, $_{2(4)}$-CN, $_{3(4)}$-O_2N; R = H, C_5H_{11}, Ph, $Ph(CH_2)_2$, $_4$-$MeOC_6H_4$.

Для соединений на основе 2,4,6-триметилбензола с использованием хлорида железа (III) в качестве катализатора было описано влияние концентрации полученных веществ как ингибиторов.



Так, защитный эффект проявлялся только при концентрации выше некоторой пороговой величины (в данном случае больше 15 мг/л). При более низкой концентрации активного вещества наблюдалось слабое торможение либо ускорение коррозионных процессов.

Вероятнее всего при данных концентрациях слой ингибитора недостаточно плотный и не покрывает всей поверхности конструкции, из-за этого возникает разность потенциалов между участками поверхности, заполненными и незаполненными защитным слоем. Плотность тока коррозии уменьшается при дальнейшем повышении концентрации активного вещества от 15 до 18 мг/л. Это связано с заполнением всей поверхности конструкции защитным слоем добавляемого вещества, которое очевидно обладает хорошей адсорбционной способностью. Дальнейшее повышение концентрации вещества (более 18 мг/л) не оказывает значительного влияния на скорость коррозии.

Этот пример показывает важность и перспективность сочетания химии растительных соединений и производных нефтехимии.

5. Разработка комплексных ингибиторов и биоцидов

Преимущественным направлением совершенствования реагентной обработки является разработка комплексных реагентов, включающих в себя ингибиторы коррозии углеродистых сталей и биоциды [21]. Обработка технологического оборудования водооборотных систем нефтехимических предприятий комплексными реагентами позволяет полностью исключить общую и локальную коррозию, а также предотвратить биокоррозию и биообрастание теплообменного оборудования [22].

Под руководством проф. О.Р. Латыпова С.М. Миракян проводил потенциодинамические исследования процесса поляризации металлической поверхности образцов из стали 20 в растворе 1М HCl (1 моль/л) при перенапряжениях ± 200 мВ относительно стационарного потенциала стали с гетероциклическими соединениями при их массовой концентрации в объеме раствора 0,1 г/л. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата «IPC-ProM». Поляризацию осуществляли последовательно в катодную и анодную область [23].

Результаты потенциодинамических испытаний показали, что присутствие исследуемых веществ уменьшает катодные токи, следовательно, замедляется преимущественно катодная реакция восста-

новления водорода. Это можно объяснить тем, что в соляной кислоте возможно протонирование молекул исследованных веществ, что должно способствовать замедлению катодной реакции. Наличие синтезированных соединений в растворе способствовало смещению стационарного потенциала, что способствовало усилению поляризации.

Определяли степени защиты стали в минерализованных водных средах с добавлением исследуемых соединений. Испытания проводили в модельном растворе № 2 (ГОСТ 9.502-82), имитирующем оборотную воду большинства нефтехимических предприятий. Испытания проводили при различных значениях pH – в модельном растворе с pH = 7 и в модельном растворе, подкисленном HCl, с pH = 4. Скорость коррозии образцов из стали 20 определяли методом поляризационного сопротивления. Степень защиты исследуемых соединений при повышении значений pH снижается, что подтверждает наше предположение о хорошей адсорбции соединений на металлической поверхности в кислых растворах, т.е. данные классы соединений могут выступать в качестве пленкообразующего кислотного ингибитора коррозии. Однако при более высоких значениях pH образующиеся продукты коррозии на поверхности стальных образцов затрудняют диффузию исследуемых соединений к поверхности, что значительно уменьшает эффективность их действия [24].

Соли переходных металлов типа $MeCl_n$(например, Al, Zn, Co или *Ni*) значительно уменьшают скорость коррозии углеродистой стали в нейтральных минерализованных растворах. Эффективная концентрация солей переходных металлов в растворе ингибитора обычно варьируется от 1 до 10 %. В качестве соли переходного металла был выбран хлористый цинк $ZnCl_2$.

Разработанный ингибитор кислотной коррозии для углеродистых сталей в минерализованных средах [25] имеет следующий состав (в % масс.): основное вещество – 50; $ZnCl_2$ – 7; растворитель (диоксан или этиловый спирт) – 23; комплексообразователь ОП-7 – 10; вода – 10.

Для оценки защитного действия разработанных ингибиторов проводили гравиметрические испытания образцов из стали 20. Исследуемыми средами являлись модельный раствор № 2, подкисленный соляной кислотой до необходимых значений pH, и вода оборотного цикла водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» ОАО «Башнефть-Новойл» (pH = 6,7). Скорость коррозии рассчитывали как

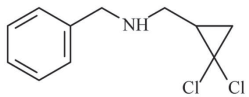
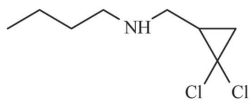
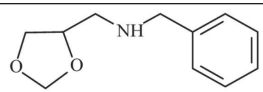
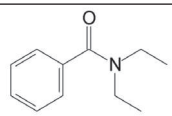
среднеарифметическое результатов испытания всех образцов, допустимое расхождение между которыми не превышало 3 % (с 95 %-ной доверительной вероятностью). В табл. 4 приведены результаты гравиметрических испытаний.

Согласно результатам испытаний ингибиторов коррозии (табл. 4) можно установить, что добавление $ZnCl_2$ к основным веществам существенно повысило их эффективность в нейтральных и слабокислых минерализованных растворах (в 1,2 раза) [26].

Определяли биоцидную эффективность этих соединений с использованием слайд-тестов «Easicult Combi». Исследования проводили в воде оборотного цикла водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» – ОАО «Башнефть-Новойл» и в модельном растворе. Результаты испытаний предоставлены на рис. 1.

Таблица 4

Результаты гравиметрических испытаний по определению скорости коррозии в различных средах

№ соединения	Концентрация исследуемого соединения, г/л	Скорость коррозии, мм/год (степень защиты, %)			
		модельный раствор №2			оборотная вода
		pH = 1	pH = 4	pH = 7	pH = 6,7
контроль	0,0	2,41	0,75	0,42	0,58
	0,1	0,53 (78%)	0,15 (81%)	0,07 (83%)	0,06 (90%)
	0,1	0,36 (85%)	0,12 (84%)	0,06 (86%)	0,05 (91%)
	0,1	1,18 (51%)	0,25 (67%)	0,12 (71%)	0,14 (76%)
	0,1	0,53 (78%)	0,19 (75%)	0,11 (74%)	0,11 (81%)

Из рис. 1 видно, что амины обладают бактерицидным действием, что объясняет высокий защитный эффект в оборотной воде после проведения гравиметрических испытаний. Кроме этого отмечено, что добавление исследуемых соединений полностью предотвращает рост микрогрибов и дрожжей.

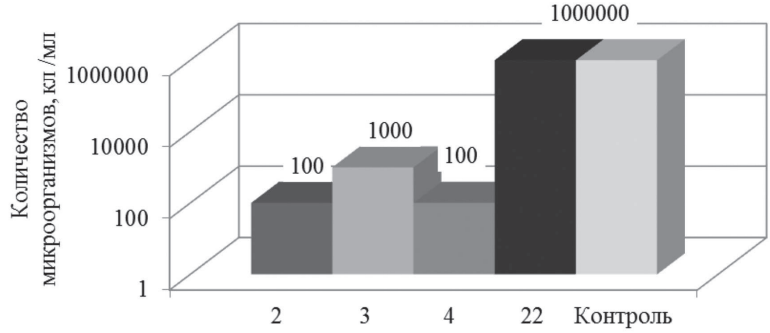
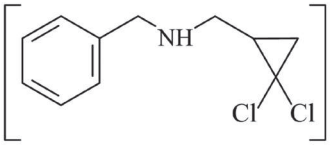
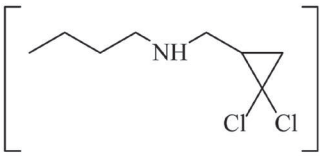


Рис. 1. Количество аэробных микроорганизмов на слайд-тесте в зависимости от применяемого соединения

Таким образом, исследования показали высокую ингибирующую способность вторичных аминов, содержащих 2,2-диметил-*гем*-дихлорциклопропановый фрагмент в минерализованных кислых средах. На основе соединений были разработаны комплексные ингибиторы, которым были присвоены рабочие названия МС-1 и МС-2 соответственно.



$ZnCl_2$, комплексный ингибитор - биоцид МС-1



$ZnCl_2$, комплексный ингибитор МС-2

Сравнительные испытания разработанных ингибиторов с известным ингибитором ИНК-1 (М) показали высокую сопоставимость результатов испытаний в оборотной воде водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» – ОАО «Башнефть-Новойл» (табл. 5).

Таблица 5

Результаты испытаний ингибиторов коррозии в оборотной воде водоблока № 4 филиала ОАО АНК «Башнефть» – ОАО «Башнефть-Новойл» (pH = 6,8)

Ингибитор коррозии	Концентрация реагента, г/л	Скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
контроль	0,0	0,52	–
ИНК-1 (М)	0,1	0,05	90
МС-1	0,1	0,07	87
МС-2	0,1	0,04	92

Согласно табл. 5, степень защиты ингибитора МС-2 превосходит степень защиты ингибитора ИНК-1. Это может быть вызвано наличием более плотной защитной пленки на поверхности металла. Высокие биоцидные свойства соединения, входящего в состав ингибитора МС-1, компенсируют сравнительно низкую степень защиты от коррозии, однако она все же превышает 80 %, т.е. ингибитор является эффективным для данного типа коррозионной среды.

Таким образом, разработанные ингибиторы МС-1 и МС-2 рекомендуются к применению в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий для защиты оборудования, выполненного из углеродистой стали:

– ингибитор коррозии-биоцид МС-1 для оборотных вод с повышенным содержанием аэробных микроорганизмов;

– ингибитор коррозии МС-2 для оборотных вод повышенной коррозионной агрессивности.

* * *

Обобщены и систематизированы исследования по созданию и применению ингибиторов коррозии в УНИ – УГНТУ в 1980–2018 гг., определены основные этапы развития этой области. Показано, что

в ряду исследованных целевых и побочных продуктов нефтехимии присутствуют высокоэффективные ингибиторы сероводородной и механохимической коррозии. Рассмотрены методы получения замещенных 1,3-диоксацикланов и 1,3-оксазинов. Показано, что ряд полизамещенных 1,3-дигетероциклоалканов эффективно замедляет общую коррозию и коррозионно-механическое разрушение сталей, а также их сероводородное растрескивание в соляно- и сернокислых минерализованных средах.

Доказана возможность получения ингибиторов и ингибирующих композиций посредством использования побочных продуктов и отходов ряда нефтехимических производств, в первую очередь – 4,4-диметил-1,3-диоксана, синтетических жирных кислот, бутиловых спиртов и др. Максимальным защитным эффектом от сероводородной коррозии в ряду изученных соединений обладают кетосульфиды, которые присутствуют в кислотно-щелочных стоках нефтехимических производств.

Выяснены перспективы и экологические преимущества получения и применения ингибиторов коррозии на основе комплексов гетероароматических оснований с солями переходных металлов. В качестве сырья для данного типа ингибиторов служат отходы производства ряда гетерогенных катализаторов, утилизация которых требует значительных затрат.

Разработанные ингибиторы на основе карбо- и гетероциклических соединений с солями переходных металлов МС-1 (ингибитор коррозии-биоцид для оборотных вод с повышенным содержанием аэробных микроорганизмов) и МС-2 (ингибитор коррозии для оборотных вод повышенной коррозионной агрессивности) рекомендуются к применению в оборотных и сточных водах нефтехимических предприятий для защиты оборудования, выполненного из углеродистой стали.

Литература

1. *Тюрин А.В.* Разработка и производство реагентов для процессов нефтедобычи на основе α-метилстирола и формальдегида: дис. … канд. техн. наук. – Уфа, 1988. – 201 с.

2. *Князева Л.Г., Вигдорович В. И., Петрашев А. И., Остриков В. В., Прохоренков В. Д.* Технологические аспекты получения и применения антикоррозионных покрытий на базе продуктов очистки отработавших моторных масел // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 12. – С. 1–3.

3. *Валиев В. Ф., Раскильдина Г. З., Султанова Р. М., Злотский С. С.* Получение, строение и превращения циклических формалей глицерина // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2015. – № 9. – С. 2095–2099.

4. *Когановский А.М. Клименко Н. А., Левченко Т. М., Рода И. Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.

5. *Ханченко М.В.* Разработка ингибитора коррозии из доступного нефтехимического сырья: дис. … канд. хим. наук. – Уфа, 1992. – 183 с.

6. *Ханченко М. В., Романов Н. А.* Синтез 2,6,6-триалкил(арил)-5,6дигидро-2Н-1,3-оксазинов // Перспективы расширения ассортимента химических реактивов для обеспечения потребности ведущих отраслей народного хозяйства и научных исследований: тез. докл. всесоюзн. совещ. – Ярославль, 1987. – С. 186.

7. *Сопрунюк Н. Г., Лубенец В. И., Билозор Т. К., Яницкая Л. В.* Ингибиторы комплексного действия на основе серосодержащих соединений // Проблемы коррозии и противокоррозионная защита конструкционных материалов. Коррозия-94: мат-лы междунар. конф. – Львов, 1994. – С. 184.

8. *Вигдорович В. И. и др.* Защитная эффективность композиций на базе индивидуальных аминов и углеводородов серии С6-15 и масла И-20А при коррозии углеродистой стали // Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – № 5. – С. 92–95.

9. *Рахимкулов Р.А.* Разработка технологии производства ингибиторов коррозии на основе альдегидов и аминов: дис. … канд. техн. наук. – Уфа, 2005. – 171 с.

10. *Рахманкулов Д. Л., Бугай Д. Е., Габитов А. И., Голубев М. В., Лаптев А. Б., Калимуллин А. А.* Ингибиторы коррозии. Т. 1. Основы теории и практики применения – Уфа: Реактив, 1997. – 294 с.

11. *Мухаметшин Д. Р.*, *Латыпов О. Р.*, *Бугай Д. Е.* Разработка ингибитора в минерализованных кислородсодержащих средах // Мат-лы 62-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. – С. 145.

12. *Степин С. Н., Кузнецова О. П., Вахин А. В., Хабибрахманов Б. И.* Применение фосфорсодержащих комплексонов и комплексонатов в качестве ингибиторов коррозии металлов // Вестник казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 13. – С. 88–98.

13. *Щепетов А. В.* Синтез замещенных оксихинолинов и их комплексы с соединениями переходных металлов в качестве ингибиторов коррозии: дис. … канд. техн. наук. – Уфа, 2007. – 137 с.

14. *Габитов А. И., Бугай Д. Е., Рольник Л. З., Кузнецов Л. К.* Разработка высокоэффективных ингибиторов коррозии комплексного действия как одно из приоритетных направлений мирового научно-технического прогресса // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 190–192.

15. *Богомазова А. А., Михайлова Н. Н., Злотский С. С.* Успехи химии *гем*-дигалогенциклопропанов. – Germany, Saarbrücken: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG., 2011. – 89 с.

16. *Богомазова А. А.*, *Мунасыпова Р. Н.*, *Михайлова Н. Н.* Взаимодействие замещенных диенов с дигалогенкарбенами // Міжнародний науковий журнал інтернаука. – 2017. – Т. 2. – № 3 (25). – С. 56–61.

17. *Van Putten R.-J., Van der Waal J. C.*, *De Jong E.*, *Rasrendra C. B.*, *Heeres H. J.*, *De Vries J. G.* Hydroxymethylfurfural, a Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // Chemical Reviews. – 2013. – № 113. – P. 1499–1597.

18. *Кушнирук М.*, *Данилов А. М.* Стабилизация вторичных дизельных топлив тушителями синглетного кислорода // Журнал прикладной химии. – 1992. – Т. 65. – № 11. – С. 2630–2632.

19. *Дубинская Е.В.*, *Вигдорович В. И.*, *Цыганкова Л. Е.* Ингибиторная защита стали в сероводородных средах // Вестник ЧелГУ. – 2013 – Т. 18. – Вып. 5. – С. 2814–2816.

20. *Солоп Г. Р.*, *Шавшукова С. Ю.*, *Бугай Д. Е.* Карбо- и гетероциклические ингибиторы коррозии нефтяного оборудования // Башкирский химический журнал – 2015. – Т. 22. – № 4. – С. 39–45.

21. *Анищенко Ю. В.*, *Латыпов О. Р.*, *Лаптев А. Б.*, *Бугай Д. Е.* Защита от биокоррозии теплообменного оборудования нефтеперерабатывающих предприятий // Материалы 62-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2011. – С. 139.

22. *Скорнякова К.И., Латыпов О.Р.* Снижение биологических обрастаний посредством использования реагента комплексного действия // Актуальные проблемы науки и техники: материалы V междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2012. – Т. 1. – С. 198–200.

23. *Миракян С. М.*, *Латыпов О. Р.*, *Бугай Д. Е.*, *Раскильдина Г. З.* Поляризационные исследования ингибирующей эффективности некоторых вторичных аминов // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 2. – С. 42–45.

24. *Миракян С.М.*, *Латыпов О. Р.*, *Бугай Д. Е.*, *Раскильдина Г. З.*, *Чанышев Р. Р.*, *Злотский С. С.* Торможение электрохимической коррозии некоторыми карбо- и гетероциклическими соединениями // Башкирский химический журнал. – Т. 24. – № 1. – С. 15–17.

25. *Миракян С.М., Латыпов О.Р.* Разработка ингибитора коррозии углеродистых сталей в минерализованных средах // Практические аспекты нефтепромысловой химии: материалы VII междунар. науч.-практ. конф. – Уфа: БашНИПИнефть, 2017. – С. 100–101.

26. *Миракян С.М., Латыпов О.Р.* Комплексный ингибитор коррозии углеродистой стали в сточных водах нефтехимических предприятий // Материалы 68-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: Издательство УГНТУ, 2017. – Кн.1. – С. 360–361.

СОВРЕМЕННЫЕ ТРЕНДЫ В НЕФТЕГАЗОХИМИИ

Э.Г. Теляшев, Р.Р. Ширизданов, Н.А. Руднев, А.Р. Каримова, О.Н. Махмутова, Ю.А. Хамзин

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В 2016 году в Уфимском нефтяном техническом университете была открыта выпускающая кафедра «Газохимия и моделирование химико-технологических процессов». Кафедра позволяет получить прекрасное образование, сочетающее знания по химической технологии, математическому моделированию, проектированию и цифровым технологиям в нефтепереработке и нефтегазохимии (БТК и МТК31) и технологиям глубокой переработки углеводородного сырья, получению синтетических моторных топлив, промышленному катализу (БТГ и МТК32).

На кафедре активно ведутся работы в области нефтепереработки, нефтехимии и газохимии с активным внедрением полученных результатов в промышленности. Научная деятельность кафедры по направлениям, связанным с проектированием и моделированием основана на применении современных информационных технологий, математических методов и эффективного программного обеспечения в отрасли. Успешная работа основана на высоком профессионализме сотрудников и оснащении лабораторий современным оборудованием на базовой кафедре «Газохимия».

На базовой кафедре расположен широкий спектр аналитического оборудования для обеспечения физико-химических методов исследований:

– газовый хромато-масс-спектрометр, Shimadzu, Япония;

– инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье IRAffinity-1, Shimadzu, Япония;

– энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр, Shimadzu, Япония;

– ЯМР-спектрометр fourier 300 MHZ, BRUKER Германия;

– атомно-абсорбционный спектрометр AA-7000, Shimadzu, Япония.

Пилотные и лабораторные установки позволяют проводить полномасштабные длительные пилотные испытания гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтегазохимии с привлечением преподавателей и студентов старших курсов. Такой подход апробации позволяет оценить стабильность работы катализаторов в промышленных условиях максимально близких к промышленным. На рис. 1–8 представлены лабораторные и пилотные установки для апробации катализаторов в различных режимах работы.

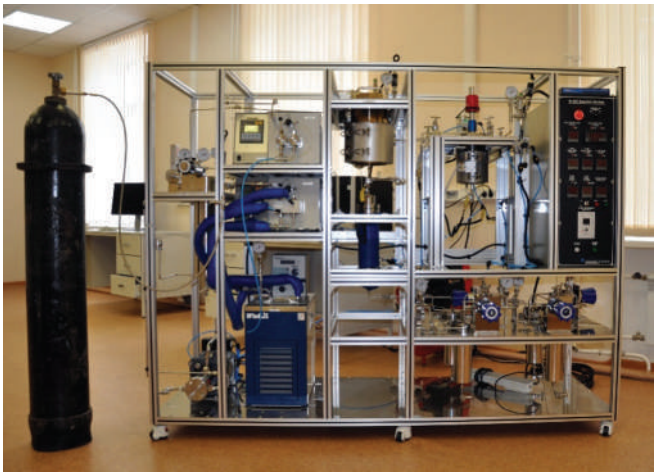


Рис. 1. Пилотная установка для апробации сверхкритических флюидных технологий и переработки углеводородного сырья

Данная пилотная установка предназначена для проведения процесса в условиях фазового перехода вещества (сверхкритические условия), в том числе для работы со сверхкритической водой (рис.1). Особенность такого режима работы позволяет отказаться от катализаторов в условиях нефтехимического синтеза.

Установка скрининга гетерогенных катализаторов для тестирования основных катализаторов переработки углеводородного сырья в нефтепереработке, нефтехимии и газохимии (рис.2).

На рис. 3 представлена лабораторная экспериментальная установка, предназначенная для исследований процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме.

Рис. 2. Каталитическая установка

Рис. 3. Лабораторная установка для проведения процессов переработки углеводородного сырья

Одной из особенностей технического обеспечения базовой кафедры «Газохимия» является наличие пилотного цеха, где консолидированы пилотные установки различного типа, охватывающие основные процессы газонефтехимии:

– установка для проведения процессов гидроочистки и гидрокрекинга (рис. 4);

– установка для переработки легкого углеводородного сырья (в том числе метана) (рис. 5);

– установка для проведения синтеза Фишера-Тропша (рис. 6);

– установка органического синтеза и получения специальных продуктов (рис. 7);

– установка пиролиза этана, ШФЛУ, бензиновой фракции с получением этилена – пропилена (рис. 8).

Сегодня нефтегазохимия является глобальной отраслью и характеризуется большим темпом роста по сравнению с другими

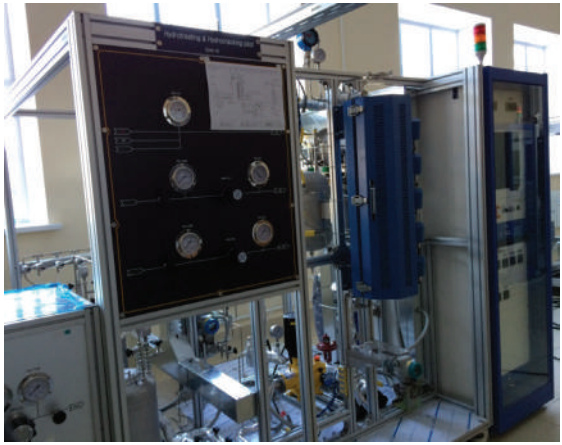


Рис. 4. Пилотная установка для проведения процессов гидроочистки и гидрокрекинга

Рис. 5. Пилотная установка для переработки легкого углеводородного сырья

отраслями. Установлено, что значительное влияние на развитие нефтегазохимии в России оказывает объем добываемой нефти и газа. Перспективными направлениями области нефтегазохимии являются процессы переработки и получения ценных нефтехимических и химических продуктов из легких углеводородных газов C_1–C_4. Суммарный выход нефтезаводских газов на нефте-

Рис. 6. Пилотная установка для проведения синтеза Фишера–Тропша

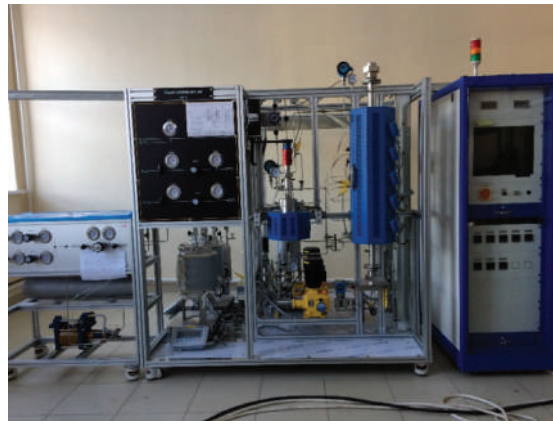


Рис. 7. Пилотная установка для органического синтеза и получения специальных продуктов

перерабатывающих заводах составляет в среднем 5–8 %. Так процесс получения высокооктановых компонентов моторных топлив является одним из направлений рационального использования нефтезаводских газов. Для реализации таких процессов сегодня необходимо создание современных гетерогенных каталитических систем [1].

Рис. 8. Пилотная установка пиролиза этана, ШФЛУ, бензиновой фракции с получением этилена – пропилена

Основными направлениями исследований научного коллектива кафедры газохимии и моделирования химико-технологических процессов являются:

– алкилирование изобутана олефинами на гетерогенных катализаторах;

– олигомеризация нефтезаводских газов на гетерогенных катализаторах;

– переработка метанола в олефины на цеолитах структуры пентасил;

– получение синтетических смазочных материалов в сверхкритических условиях.

Алкилирование изобутана на гетерогенных катализаторах

Развитие процесса получения алкилата как высокооктанового компонента автобензинов напрямую связано с прогрессом в технологиях деструкции углеводородов. Это обусловлено тем, что в качестве сырья используется жирный газ каталитического крекинга, который на 70 % состоит из углеводородов C_3-C_5, образующихся в относительно больших количествах на установках каталитического крекинга [2]. Традиционной для мировой практики технологией получения алкилбензина является осуществление реакции алкилирования изобутана олефинами в присутствии жидких кислот (серной

и фтористоводородной). Процесс алкилирования с использованием жидких кислотных катализаторов не претерпел существенных изменений с момента создания в 40-х гг. XX века и имеет ряд известных экологических и экономических недостатков. Кислоты вызывают коррозию оборудования, процесс требует дополнительного оборудования для нейтрализации кислоты, а самое главное – большого удельного расхода кислоты и решения проблемы дальнейшей их утилизации. Плавиковая кислота опасна еще тем, что способна к образованию стойких аэрозолей при аварийной утечке [3].

В связи с этим актуальна задача разработки технологии газохимической переработки нефтезаводских газов с использованием катализаторов, позволяющих устранить некоторые недостатки процесса алкилирования с применением жидких кислотных катализаторов.

Сотрудниками кафедры были разработаны катализаторы на основе модифицированных поликатион-декатионированных цеолитов Y в ультрастабильной форме для процесса алкилирования изобутана олефинами. В табл. 1 представлены физико-химические свойства синтезированных образцов катализаторов.

Таблица 1

Физико-химические характеристики цеолитов Y

Образец катализатора	№ серии	Цеолит	Фазовый состав		
			a^1, Å	N_{Al}^2	SiO_2/Al_2O_3
1	2	3	4	5	6
К-1	1	NH_4Na-Y-1	24,71	59	4,5
К-2	1,2	NH_4Na-Y-2	24,51	37	8,7
К-3		NH_4-Y	24,50	36	8,8
К-4	2	HNa-HSY-2	24,49	35	9,1
К-5		H-HSY	24,28	10	35,0
К-6	3	LaNa-Y-2	24,67	55	4,9
К-7		$LaNH_4$-Y-2	24,63	51	5,6
К-8		NH_4La-Y-2	24,70	58	4,6
К-9	4	NH_4LaNa-HSY-2	24,46	31	10,3
К-10		$LaNH_4$-HSY-2	24,46	31	10,3
К-11		NH_4La-HSY-2	24,45	30	10,8

Окончание табл.1

1	2	3	4	5	6
К-12	5	CaNa-Y-1	24,67	55	5,0
К-13		LaCaNa-Y-1	24,70	59	4,5
К-14		$LaNH_4Ca$-Y-1	24,73	62	4,2
К-15		NH4LaCa-Y-1	24,71	60	4,4
К-16	6	CaNa-Y-2	24,71	60	4,4
К-17		LaCa-Y-2	24,74	63	4,1
К-18		LaNH4Ca-Y-2	24,71	60	4,4
К-19		NH4LaCa-Y-2	24,70	59	4,5

В качестве сырья для испытания синтезированных цеолитных катализаторов был использован изобутан (изобутановая фракция, ТУ 0272-025-00151638-99) и бутан-бутиленовая фракция (ТУ 0272-027-00151638-99). В табл. 2 приведен состав сырьевых источников.

Таблица 2

Состав сырья процесса алкилирования

Массовая доля компонентов	ИФ ТУ 0272-025-00151638-99	ББФ ТУ 0272-027-00151638-99
I. Углеводородный состав, % масс.		
1. Сумма углеводородов С3, не более	1,3	10,5
2. Сумма углеводородов С4 – изобутан, не менее – бутан, не более – бутиленов, не более	 98,0 0,7 0,5	 - остальное 40,0
3. Сумма углеводородов С5 и выше, не более	Отс.	1,0
II. Массовая доля воды, % масс.	Отс.	Отс.
III. Массовая доля спиртов, % масс.	Отс.	Отс.

Синтезированные катализаторы были испытаны на лабораторной и пилотной установке с объемами реакторов 10 и 500 $см^3$ соответственно. Параметры и показатели процесса алкилирования изобутана бутиленами представлены в табл. 3.

Таблица 3

Параметры и показатели процесса получения алкилбензина

Параметры и показатели процесса	Значение
Температура,	50–90
Давление, МПа	1,3–2,0
Отношение парафин/олефин	100:1
Объемная скорость, $ч^{-1}$	1
Время проведения процесса, ч	45–50
Конверсия бутиленов, % масс.	92–100
Выход алкилата, г/г бутен	1,90–2,03
Количество изооктана в алкилате, % масс.	82,4–83,1

Таким образом, результаты исследований показали, что полученные гетерогенные каталитические системы, различающиеся химическим составом и структурными характеристиками введенного в их состав цеолита, представляют интерес в процессе алкилирования изобутана бутиленами.

Олигомеризация нефтезаводских газов на гетерогенных катализаторах

Для процесса олигомеризации легких олефинов используются катализаторы, характеризующиеся высокой стоимостью, сложностью состава и технологии их производства [4]. В их числе: силикафосфатные [5], цеолитные, на основе ионных жидкостей [6, 7], твердые суперкислоты (анион-модифицированные оксиды металлов, нанесенные гетерополикислоты) [8, 9]. Катализаторы последней группы представляют наибольший интерес для реализации в промышленном масштабе и нашли применение в процессе олигомериазции.

В качестве альтернативы вышеперечисленным катализаторам для процесса олигомеризации нефтезаводских бутан-бутиленовой (ББФ) и пропан-пропиленовой (ППФ) фракций на кафедре были разработаны и синтезированы суперкислотные катализаторы на основе анион-модифицированного оксида металла, смешанных гетерополикислот (ГПК) и наноразмерного порока никеля ($Ni_{нрп}$), нанесенного на нанокомпозитный кислотно-активированный монтмориллонит. Перечень синтезированных образцов катализаторов приведен в табл. 4.

Таблица 4

Химический состав синтезированных катализаторов

Образец катализатора	Химический состав, % масс.		
	Ni	ZrO_2	SO_4^{2-}
Серия 1			
К-1/1	0,5	–	–
К-1/2	1,0	–	–
К-1/3	1,5	–	–
К-1/4	2,0	–	–
К-1/5	2,5	–	–
Серия 2			
К-2/1	0,7	–	–
К-2/2	2,5	–	–
К-2/3	4,0	–	–
Серия 3			
К-3/1	–	15,8	8,8
К-3/2	–	19,1	15,3
К-3/3	–	25,4	12,1

Исследования каталитической активности синтезированных образцов катализатора в процессе олигомеризации проводили на экспериментальной установке в широком интервале температур и дав-

Рис. 9. Зависимость углеводородного состава катализата от химического состава образцов катализатора (температура 150°С): – изоолефины C_6; – изоолефины C_7; – изоолефины C_8; – изоолефины C_9; – изоолефины C_{10+}

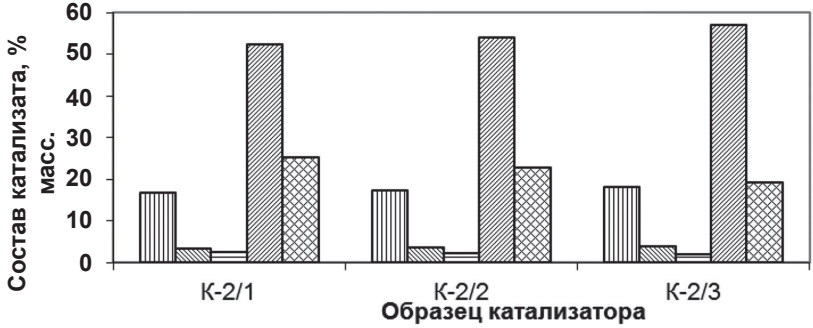


Рис. 10. Зависимость углеводородного состава катализата от химического состава образцов катализатора (температура 170°С): – изоолефины C_6; – изоолефины C_7; – изоолефины C_8; – изоолефины C_9; – изоолефины C_{10+}

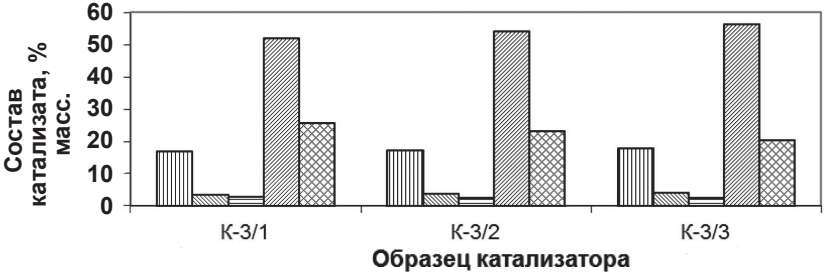


Рис. 11. Зависимость углеводородного состава катализата от химического состава образцов катализатора (температура 110°С): – изоолефины C_6; – изоолефины C_7; – изоолефины C_8; – изоолефины C_9; – изоолефины C_{10+}

лении 8 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 $ч^{-1}$. Ниже представлены результаты тестирования образцов катализатора.

Исходя из результатов проведенного исследования, наибольшими перспективами с точки зрения внедрения процесса олигомеризации на нефтеперерабатывающих предприятиях обладают катализаторы серии К-1/5 (степень модификации монтмориллонита нанопорошком никеля 2,5 %), позволяющие решать задачу получения высокооктановых компонентов моторных топлив без предварительного разделения углеводородов C_3–C_4 нефтезаводских газов. Практический

интерес представляет дальнейшее исследование возможности конверсии углеводородных газовых фракций нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств различного качества в ценные продукты нефтехимии с применением предложенных суперкислотных катализаторов в мягких термобарических условиях.

Переработка метанола в олефины на цеолитах структуры пентасил тип ZSM-5

В последнее время большой интерес у общественности вызывают новые направления переработки метанола, такие как MTO (MethanoltoOlefins), MTG (Methanol to Gasoline), MTP (Methanolto Propylene).

Основой всех промышленно освоенных методов вовлечения природного газа в химическую переработку с получением углеводородов C_2+ является промежуточное образование метанола через процесс паровой, углекислотной или кислородной конверсии метана. Природный газ превращается в оксид углерода и водород (синтез-газ), далее синтезируется метанол и следующий этап – получение олефинов (этилена/пропилена) или высокооктанового компонента автобензина. Соотношение продуктов можно регулировать варьированием условий протекания реакции. Привлекательность данного процесса по сравнению с другими известными вариантами (окислительная конденсация, пиролиз метана и т.д.) в том, что производство метанола – один из самых широко освоенных и крупнотоннажных производств в современной химической технологии [10].

Анализ литературных данных показал, что основная часть исследований MTO процесса проводилась на суперкислотных цеолитсодержащих катализаторах SAPO-34, ZSM-5 и их модифицированных формах в интервале температур 350–500 °С и диапазоне давлений 0,1–0,8 МПа [11].

В данной работе в качестве катализатора исследуемого процесса использовался цеолит структуры пентасил (тип ZSM-5). Исследования проводились при давлении в реакторе 2,0 МПа, в интервале температур 230–270 °С, объемная скорость подачи метанола составляла 1 $ч^{-1}$.

Из полученных в ходе экспериментов данных стоит отметить, что в ходе увеличения температуры до 250 °С процесса конверсия метанола увеличивается от 18,53 до 25,14 %. Таким образом, в интервале температур 230–250 °С конверсия метанола достигает максимума при 250 °С, дальнейшее повышение температур отрица-

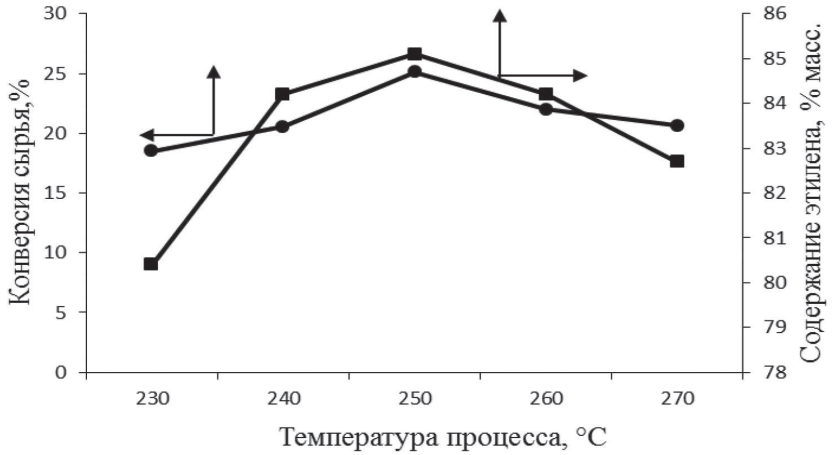


Рис. 12. Зависимость конверсии и выхода этилена от температуры процесса

тельно влияет на степень конверсии, которая снижается с 25,14 до 20,63 % масс. при 250 и 270 °С соответственно.

С повышением температуры реакции с 230 °С до 250 °С селективность по этилену увеличивается с 80,4 % масс. до 85,1 % масс., а дальнейшее повышение температуры до 270 °С приводит к снижению селективности до 82,7 % масс.

Для демонстрации результатов проведенных экспериментов в диапозоне температур 230–270 °С на рис. 13 представлена трехмерная модель зависимости выхода этилена от температуры и времени реакции.

Максимальный выход этилена наблюдается через 12 часов проведения эксперимента при температуре 250 °С. После заметно снижается выход этилена, который связан со снижением активности катализатора вследствие блокирования активных центров высокомолекулярными продуктами уплотнения (коксом). Так при температуре реакции 230–240 °С выход этилена достигает высоких значений на 14–16-й час проведения эксперимента и составляет 17,3 и 14,9 % масс., а далее из-за отложения кокса на поверхности катализатора падение активности на 16–18-м часе реакции. С повышением температуры до 260–270 °С максимальный выход продукта наблюдается на 10–12-м часе проведения реакции и составиляет 17,58 и 17,85 % масс. соответственно.

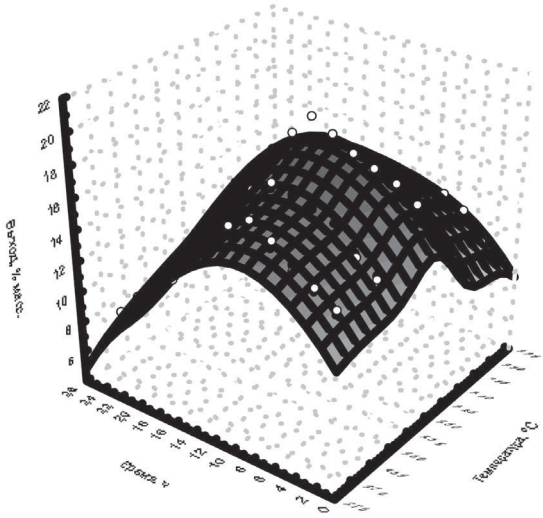


Рис. 13. Зависимость выхода этилена от температуры и времени реакции

При этом активность катализатора снижается значительно раньше по сравнению с более низкими температурами процесса.

Таким образом, в результате исследования установлены основные закономерности протекания процесса превращения метанола в олефины на цеолите структуры пентасил тип ZSM-5 в исследуемом диапазоне основных параметров.

Получение синтетических смазочных материалов в сверхкритических условиях

Сложные эфиры моно- и дикарбоновых кислот находят все большее применение в самых различных отраслях промышленности. Мировой объем их производства составляет более 5 млн т/год.

Сложные эфиры являются наиболее распространенными пластификаторами многих полимерных материалов, а также составляют основу композиций ряда синтетических смазочных материалов. Их преимущества по сравнению с аналогами обусловлены такими уникальными свойствами, как высокая термическая стабильность и растворяющаяся способность, высокая биоразлагаемость.

Сложные эфиры алифатических дикарбоновых кислот имеют хорошую вязкостно-температурную зависимость в широком ин-

тервале положительных и отрицательных температур, низкую (до минус 65–70 °С) температуру застывания, высокую термическую и термоокислительную стабильность и поэтому нашли применение как компоненты синтетических авиационных и компрессорных масел, гидравлических и гидротормозных жидкостей, белых масел для текстильной промышленности, консистентных смазок и приборных масел, работающих в диапазоне температур от 175 до минус 60 °С [12–14]. Традиционно эфиры дикарбоновых кислот получают путем этерификации моно-дикарбоновых кислот спиртами в присутствии катализаторов (катиониты, сульфокислоты и т.д.) при 100–200 °С с отгонкой выделяющейся воды. В качестве дикарбоновых кислот используют адипиновую, себациновую, азелаиновую, терефталевую и др., в качестве спиртов – одноатомные C_6–C_{10} [15].

Многостадийность технологии и использование дополнительных реагентов не только усложняют синтез, но и ухудшают его экологические показатели и повышают себестоимость товарного продукта. Таким образом, в условиях постоянного роста цен на ресурсы и повышения требований к экологическим показателям производств существует необходимость в поиске и разработке новых решений.

Альтернативой способа синтеза является использование сверхкритического состояния вещества в качестве реакционной среды. Преимуществами сверхкритических флюидов являются: простота отделения продуктов реакции от реакционной массы, увеличение интенсивности тепломассообмена благодаря уникальным свойствам сверхкритических сред, снижение отходов и выбросов за счет отказа от органических растворителей. В сверхкритических средах возможно растворение веществ с различной молекулярной массой и полярностью. В сравнении с жидкой фазой сверхкритические флюиды более сжимаемы, имеют больший мольный объем, что способствует образованию кластеров и нестойких комплексов, и положительно влияет на повышение растворимости.

Сотрудниками кафедры предложена технология, которая решает техническую задачу совершенствования технологического процесса производства сложных эфиров органических кислот за счет применения в процессе производства сверхкритического состояния различных видов сырья. Данная технология имеет следующие преимущества:

– более высокий выход целевого продукта при использовании различных видов сырья;

– возможность проведения процесса в одну стадию;

– не требует применения агентов для нейтрализации продуктов реакции;

– практически не оказывает негативного воздействия на окружающую среду, т.е. полностью соответствует концепции «зеленой химии».

На первом этапе работы в качестве сырьевых источников для синтеза сложных эфиров были выбраны терефталевая кислота (ТФК, ТУ 2477-012-00209421-2003), смесь органических кислот (СОК – побочный продукт производства терефталевой кислоты, ТУ 2477-007-39989731-2007) и себациновая кислота (СК, ТУ 6-02-1091-83). Синтез вели с использованием 2-этилгексанола (2-ЭГ, $T_{кр}$ – 339,8 °С, $P_{кр}$ – 2,76 МПа) без катализатора в сверхкритических условиях.

Процесс получения сложных эфиров дикарбоновых кислот проводили на экспериментальной установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления и температуры в стационарном режиме (рис. 14).

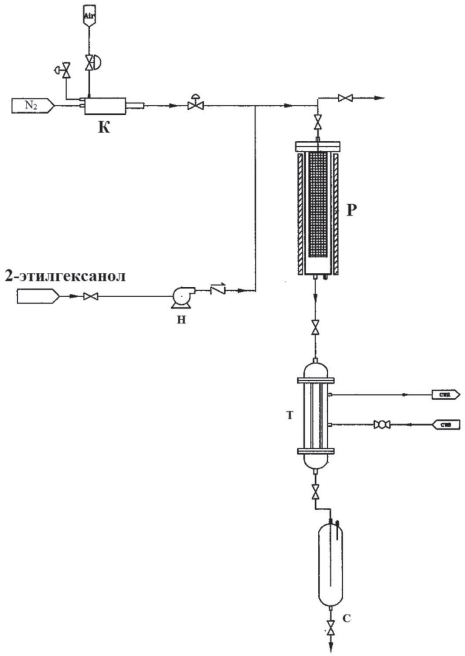


Рис. 14. Принципиальная технологическая схема пилотной установки: К – компрессор; Н – насос подачи сырья (2-этилгексанола); Р – термостатируемый реактор стационарного типа; Т – холодильник; С – сепаратор

Основные технологические параметры установки:

– максимальное давление – 40 МПа;

– максимальная температура реактора – 600 °С;

– максимальная загрузка реактора – 500 см^3.

Основным технологическим узлом установки является термостатированный реактор. Особенность конструкции применяемого реактора обусловлена параметрами процесса, свойствами сред, характером протекания реакции, методикой их исследования.

На первом этапе пилотных испытаний был исследован процесс этерификации терефталевой кислоты 2-этилгексанолом. На следующем этапе работы процесс этерификации проводился с использованием смеси органических кислот. На заключительном этапе работы для процесса этерификации была использована себациновая кислота. Стоит отметить, что во всех трех случая этерификации конверсия по карбоновой кислоте составила 100 %. Потери, связанные с образованием легколетучих органических соединений, а также с особенностями конструкции всей системы составили не более 0,5 % масс.

Из полученных данных следует, что в результате процесса этерификации терефталевой кислоты 2-этилгексанолом в мольном соотношении 1:2 в сверхкритических условиях выход ди-2-этилгексилового эфира терефталевой кислоты составил 90,85 % масс. Также наблюдается образование [(2-этилгексил)окси]-этанола в незначительных количествах 0,34 % масс. Образование продукта связано с межмолекулярной дегидратацией 2-этилгексанола и этиленгликоля, который в свою очередь присутствует в качестве примеси. В ходе исследования было установлено, что дальнейшее повышения температуры до 400 ºС и давления до 30 МПа не оказывает существенного влияния на показатели процесса, в результате чего оптимальными технологическими параметрами являются температура и давление около критической точки, т.е температура 350 ºС и давление до 8 МПа.

При этерификации смеси органических кислот 2-этилгексанолом выход ди-2-этилгексилового эфира терефталевой кислоты составил 69,49 % масс. Помимо целевого продукта в смеси присутствуют 2-этилгексиловый эфир бензойной кислоты, 2-этилгексиловый эфир 3-метилбензойной кислоты, 2-этилгексиловый эфир 4-этилбензойной кислоты, метил-(2-этилгексиловый)-эфир изофталевой кислоты,

Таблица 4

Содержание компонентов реакционной смеси на выходе из реактора этерификации дикарбоновых кислот 2-этилгексанолом

Состав продуктов	Сырье		
	терефталевая кислота/2-этилгексанол	смесь органических кислот/2-этилгексанол	себациновая кислота/2-этилгексанол
	Содержание % масс.		
[(2-этилгексил)окси]-этанол	0,34	–	–
Ди-2-этилгексиловый эфир терефталевой кислоты	91,1	69,49	–
Диоктиловый эфир	–	0,61	–
2-этилгексиловый эфир бензойной кислоты	–	10,36	–
2-этилгексиловый эфир 3-метилбензойной кислоты	–	0,92	–
2-этилгексиловый эфир 4-этилбензойной кислоты	–	0,64	–
Метил-(2-этилгексиловый)-эфир изофталевой кислоты	–	8,00	–
Этил-(2-этилгексиловый)-эфир терефталевой кислоты	–	1,87	–
Ди-2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты	–	–	85,28
2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты	–	–	7,11
Вода	8,50	8,10	7,60
Итого	100	100	100
Потери, %	0,45	0,40	0,42
Показатели реакции:			
конверсия, % масс.	100	100	100
селективность, % масс.	91,10	69,49	85,28
Выход, % масс.	91,10	69,49	85,28

этил-(2-этилгексиловый)-эфир терефталевой кислоты. Их образование связано с наличием в сырье бензойной, *м*-толуиловой, 3-этилбензойной и изофталевой кислот. Соотношение данных продуктов соответствует значениям кислот согласно ТУ на сырье. Образование диоктилового эфира в количестве 0,61 % масс. связано с внутримолекулярной дегидратацией октилового спирта. В результате повыше-

ния температуры до 400 ºС и давления до 30 МПа показатели процесса остались без значительного изменения.

В ходе изучения процесса этерификации себациновой кислоты 2-этилгексанолом было установлено, что выход дизамещенного эфира составил 85,28 % масс. В количестве 7,11 % масс. в продуктовой смеси присутствует 2-этилгексиловый эфир себациновой кислоты.

В целом можно отметить, что при данных технологических параметрах ведения реакции удалось достичь высокой 100 %-ной конверсии всех исходных соединений и выхода целевого эфира дикислот, который составил от порядка 70 до 90 % масс.

Преимуществом сверхкритических флюидных технологий является получение сложных эфиров без дополнительной стадии нейтрализации кислот, минимизации энергозатрат, а также в случае данной реакции увеличение скорости образования продуктов реакции этерификации.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что синтез сложных эфиров на основе терефталевой, себациновой, смеси органических кислот и 2-этилгексанола в сверхкритических условиях может являться альтернативой существующих технологий процесса этерификации с использованием катализатора.

Литература

1. *Ширизданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Вильданов Ф.Ш., Телящев Э.Г., Рахимов М.Н., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А.* Переработка газовых потоков нефтеперерабатывающих производств в экологически безопасные моторные топлива на катализаторах нового поколения // Химия и технология топлив и масел. – 2014. – № 6. – С. 12–17.

2. *Stell. J.* 2001 worldwide refining survey // Oil and Gas J. – 2001. – 99. – P. 74.

3. *Weitkamp J., Traa Y.* Isobutane/butene alkylation on solid catalysts. Where do we stand // Catalysis Today. – 1999. – V. 49. – P. 193–199.

4. *Галимов Ж.Ф., Рахимов М.Н.* Силикафосфатные катализаторы олигомеризации нефтезаводских газов. Синтез, свойства и применение. – Уфа: Реактив, 1999. – 164 с.

5. *Ипатьев В.Н.* Каталитические реакции при высоких температурах и давлениях. – М.; Л.: АН СССР, 1936. – 776 с.

6. *Ширияздanов Р.Р., Ахметов С.А.* Гибридная система «ионная жидкость / ZrO_2» как катализатор алкилирования изобутана бутенами // Материалы Международной научно-технической конференции «Современные проблемы нано-, энерго-, ресурсосберегающих и экологически ориентированных химических технологий». – Харьков: Изд-во НТУ ХПИ, 2010. – С. 150–151.

7. *Wasserscheid P., Eichmann M.* Selective dimerisation of 1-butene in biplastic mode using buffered chloraluminate ionic liguid solvents – design and application of a continuous loop reactor // Catal. Today. – 2001. – V.66. – P.309–316.

8. *Иванов А.В., Кустов Л.М.* Твердые суперкислоты на основе оксида циркония // Рос. хим. ж. – 2000. – № 2. – С. 21–52.

9. *Богдан В.И., Казанский В.Б.* Алкилирование изобутана бутиленами и олигомеризация C_4 олефинов // Кинетика и катализ. – 2005. – № 6. – С. 881–885.

10. *Shiriyazdanov R.R., Rakhimov M.N., Mansurov I.S.* Basic problems, features and prospects of processing of refinery gases // Oil refining and petrochemicals. – 2010. – № 1. – P. 32–35.

11. *Masuda T., Asanuma T., Shouji M., Mukai Sh.R., Kawase M., Hashimoto K.* Methanol to olefins using ZSM-5 zeolite catalyst membrane reactor// Chemical Engineering Science. – 2003. – V. 58. – № 3–6. P. 649–656.

12. *Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В.* Получение сложных эфиров дикарбоновых кислот из отходов производства капролактама // Химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55. – № 4. – С. 107.

13. *Кирилович В.И., Лешина Т.В., Максименко Е.Г., Максимова Г.В., Мерзлинкина В.П.* Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. Свойства диэфирных пластификаторов. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. – 72 с.

14. *Тонконогов Б.П., Попова К.П., Хурумова А.Ф.* Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники // Труды российского государственного университета нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2015. – № 1. – С.109–120.

15. *Манг Т., Дрезель У.* (ред.) Смазки. Производство, применение свойства. Справочник / пер. 2-го англ. изд. под ред. В.М. Школьникова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. – 944 с.

ПРИСАДКИ К НЕФТЕПРОДУКТАМ. РАЗВИТИЕ И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Э.М. Мовсумзаде, И.З. Мухаметзянов, О.Ю. Полетаева
Уфимский государственный нефтяной технический университет

Для получения топлив необходимого качества можно использовать чисто технологические способы (гидрокрекинг, глубокое гидрирование, гидрогенизация), но более глубокая переработка нефтепродуктов повышает стоимость готовой продукции. Второй путь получения новых топлив заключается в использовании менее очищенного сырья с введением эффективных присадок.

Топлива, полученные прямой перегонкой, в условиях окружающего воздуха окисляются с большим трудом и продукты окисления накапливаются в них очень медленно. Топлива, полученные с применением гидрогенизационных процессов, имеют повышенную склонность к окислению, в результате чего уже через 1–2 года хранения заметно понижается их качество [1,2]. Малостабильными углеводородами являются моноциклические ароматические углеводороды с ненасыщенной боковой цепью [3]. С появлением сверхзвуковой авиации возникла проблема повышения термической стабильности топлив. Под действием высоких температур (выше 100^0) в присутствии кислорода в топливах прямой перегонки, которые считаются химически стабильными, начинают образовываться осадки, забивающие элементы топливных фильтров.

Первой антиокислительной присадкой является ионол (2,6-ди*трет*-бутил-4-метилфенол), применявшийся еще для стабилизации бензинов для поршневых авиадвигателей, содержащих крекинг-компоненты. Этот антиокислитель остается и на сегодняшний день самым распространенным. Позже было исследовано влияние ионола на стабильность топлива Т-7, полученного с помощью гидрогенизционных процессов. Индукционный период топлива Т-7 + 0,005% присадки ионол в 7 раз выше, чем индукционный период Т-7 без присадки. Опытное хранение показало, что введение 0,005% присадки ионол в глубокогидрированное топливо позволяет сохранить его качество в течение 10 лет.

А в 1976 г. в МИНХиГ им. И.М. Губкина были проведены исследования соединений фенольного и аминного типа в качестве антиокислительных присадок для топлив Т-6 и Т-7, полученных с использованием гидрогенизационных процессов [4]. Во всех случаях концентрация присадок составляла 0,01% (масс.). В качестве антиокислительных присадок лучшие результаты показали присадки фенольного типа: ионол, НГ 22-46 и алколфен МБП. Достаточно эффективно повышают химическую стабильность присадка 4010 NA и диалкилдитиокарбаматы цинка.

В 1980 г. в МИНХиГ им. И.М. Губкина были представлены исследования основания Манниха (4-(N,N-диметиламинометилен)-2,6-ди-трет-бутилфенола). Эта присадка по эффективности не уступает ионолу и к тому же способна тормозить развившиеся процессы окисления.

Также проводились исследования производных мочевины, которые обладают антиокислительными свойствами [5]. Была исследована эффективность N'-ациламиноацил- и N'-ацилалкилпроизводных N-замещенных мочевин при стабилизации топлива Т-6. Все N'-ацилалкилпроизводные N-замещенных мочевин ухудшают антиокислительные характеристики топлива Т-6. N'-ациламиноацилпроизводные обладают высокими антиокислительными свойствами и по эффективности не уступают ионолу. Их эффективность практически не зависит от вида соединения, на основе которого получена присадка (бензил- или бензгидрилпроизводного мочевины). Некоторое влияние на эффективность присадки оказывает вид заместителей R' и Ac: наиболее эффективны N-фталилизолейцилпроизводные и производные мочевины, содержащие серу.

Было исследовано влияние наиболее эффективных соединений (N'-фталилизолейцил- и N'-ацетилметионилпроизводных N-бензил- и N-бензгидрилмочевины) на антиокислительную стабильность топлива Т-6 при повышенных температурах (140, 160, 180^{0}C). Введение 0,003 % (масс.) присадок значительно улучшает кислотность и оптическую плотность топлива при 140^{0}C. При повышении температуры испытания эффективности присадок изменяется. При 180 °C показатели топлива с присадками существенно не отличаются от показателей, полученных при испытании топлива без присадок. С введением присадок увеличивается индукционный период окисления топлива и снижается количество израсходованного кислорода при 140 °C; при

более высоких температурах таких изменений не наблюдается. Таким образом, N'-ациламиноацилпроизводные N-замещенных мочевин обладают высокой эффективностью при стабилизации топлива Т-6 в условиях хранения.

Известно, что антиокислительная способность фенолов в топливах увеличивается в следующем ряду: фенол < резорцин < флороглюцин <пирокатехин < гидрохинон < пирогаллон.

В 1980 г. в МИНХиГ им. И.М. Губкина были проведены исследования в качестве антиокислительных присадок различных алкилпроизводных резорцина [6]. Толчком для исследований послужили знания, что для ингибирования процессов окисления, протекающих в реактивных топливах, полученных гидрогенизационными процессами, наиболее эффективны алкилпроизводные одноатомных фенолов. Помимо хороших антиокислительных характеристик эти соединения могут улучшать противоизносные свойства топлив и обладают биоцидным действием.

Для топлив РТ и Т-8В ди-*трет*-бутилрезорцин в концентрации 0,005 % (масс.) является наиболее эффективной присадкой. В ряду исследованных методом четырехкратного нагрева образца при 120 °С алкилрезорцинов наиболее эффективными антиокислителями являются соединения, содержащие *трет*-бутильные радикалы, что согласуется с теоретическими данными об эффективности пространственно затрудненных фенолов.

Однако при оценке эффективности по методу многократного нагрева ди-*трет*-бутилрезорцин концентрации 0,003 масс.% уступает ионолу.

В 1984 г. также в МИНХиГ им. И.М. Губкина были исследованы различные производные дитиокарбаминовых кислот, содержащих фрагменты пространственно-затрудненного 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (Ar). Выбор этих соединений был связан с тем, что в качестве эффективных стабилизаторов углеводородных топлив и масел известны пространственно-затрудненные фенолы и ароматические амины, обрывающие цепи окисления при взаимодействии со свободными радикалами, а также серосодержащие соединения, разрушающие гидропероксиды, являющиеся потенциальными поставщиками новых свободных радикалов, на неактивные продукты реакции. Высокий синергетический эффект достигается при использовании композиций фенолов и аминов с сероорганическими

соединениями. Однако больший интерес представляли стабилизаторы, способные выполнять двойную функцию – обрывать пероксидные радикалы и разрушать гидропероксиды. Именно такие ингибиторы могут быть получены на основе производных дитиокарбаминовых кислот, содержащих фрагменты пространственно-затрудненных фенолов.

Началу исследований композиций присадок для топлив послужило успешное применение смесей антиокислителей для ингибирования процессов окисления полимеров и смазочных масел. В некоторых случаях действие этих смесей оказывается более эффективным, чем аддитивное действие входящих в их состав антиокислителей. Кроме того, некоторые из возможных компонентов композиций обладают противокоррозионными и противоизносными свойствами, т.е. могут улучшать и другие эксплуатационные свойства гидроочищенных реактивных топлив. Основная масса работ по изучению композиций антиокислительных присадок была проведена в МИНХиГ им. И.М. Губкина.

Так в 1978 г. было изучено влияние композиций присадок на основе ионола на гидроочищенное топливо Т-7 [7].

В качестве вторых компонентов испытывали соединения аминного типа: изопропилфенил-*n*-фенилендиамин (4010 NA), изопропил-н-октадециламин (ИПОДА), диэтилцитиокарбамат цинка (ДЭДТКZn).

Максимальный эффект для разных композиций достигается при различном мольном отношении компонентов:

– ионол с присадкой 4010 NA – 4:1;

– ионол с присадкой ДЭДТКZn – 1:1.

Наиболее эффективной оказалась композиция с присадкой 4010 NA – при суммарной концентрации 0,001% (масс.) количество образовавшегося осадка снижается с 0,00058 до 0,00002% (масс.), кислотность уменьшается с 1,51 до 0,05 мг КОН/100 мл, а оптическая плотность – с 0,157 до 0,032.

Синергизм смеси ионола с амином объясняли исходя из общепринятых представлений. Оба компонента обрывают кинетические цепи окисления, уменьшая тем самым выход гидроперекиси. При этом происходит передача водорода от менее сильного ингибитора (фенола) к радикалу белее сильному ингибитора (амина) после того как последний отдал свой водород перекисному радикалу. Одно-

временно при мольных соотношениях компонентов, отличных от оптимальных, наблюдали эффект ослабления действия компонентов (антагонизм). Антагонизм был характерен для композиции ионола с присадкой ДЭДТКZn при мольном соотношении 4:1.

В том же году были представлены исследования композиций на основе замещенных фенолов, нафтолов, аминов и сульфонов [8].

В композициях с присадкой НГ 22-46 испытывали серо- и фосфорсодержащие антиоксиданты: диизопропилдитиофосфат цинка (ДДФZn), дидецилдитиокарбамат цинка (ДДТКZn), 3-(н-нонилфенил)-фосфит (полигард), т.е. соединения, имеющие различный механизм действия, что по общепринятым представлениям может дать синергетический эффект.

В этом случае один их компонентов обрывает кинетические цепи окисления (НГ 22-46), снижая выход гидроперекиси, а другой – разрушает гидроперекиси с образованием стабильных соединений (серусодержащие соединения и фосфиты). Таким образом, оба ингибитора предохраняют друг друга от быстрого расходования.

Наиболее эффективной оказалась композиция присадки НГ 22-46 с ДДТКZn в соотношении 4:1. При суммарной концентрации 0,001% (масс.) снижается количество образовавшегося осадка с 0,00058% до 0,00019% (масс.), кислотность – с 1,51 до 0,11 мг КОН/100 мл, оптическая плотность – с 0,157 до 0,016.

В 1982 г. исследования показали, что максимальный антиокислительный эффект достигается при использовании композиций ионол – ароматический амин и ОМИ – ароматический амин при мольном соотношении компонентов 1:1 [9]. Так, применение этих композиций с суммарным содержанием компонентов 0,003% (масс.) при 140 °С позволяет снизить кислотность (до нуля), оптическую плотность и перекисное число образцов топлива. Примерно та же закономерность сохраняется и при 150 °С, но при этом несколько снижается эффективность композиций. Полученные закономерности в целом такие же, как и при суммарном содержании присадок, равном 0,0015% (масс.), хотя эффективность действия композиций снижается.

В 1985 г. для стабилизации топлива Т-6 были исследованы композиции присадки КФ-1 (N,N'-ди(3,5-ди-*трет*-бутил-4-оксибензил) мочевины) с дилаурилтиодипропионатом (ДЛТДП) [10]. Все исследуемые показатели топлива (оптическая плотность, кислотность,

пероксидное число) в присутствии этой смеси значительно лучше, чем при использовании индивидуальных КФ-1 и ДЛТДП в концентрации, равной суммарной.

Так как в качестве стабилизаторов реактивных топлив высокоэффективны ароматические амины, а при их применении в композиции с фенольными антиокислителями достигается синергетический эффект, в 1989 г. была исследована ингибирующая активность ароматического амина С-789, положительно зарекомендовавшего себя при стабилизации синтетического каучука, и композиций его с фенольными антиокислителями [11].

Ингибитор С-789 тормозит окислительные процессы в топливе Т-6 при 120 °С значительно эффективнее антиокислителей фенольного типа: ионола, основания Манниха на его основе (ОМИ), НГ 22-46. Высокоэффективен он и при 180 °С. Время накопления максимального количества гидропероксидов в присутствии 0,003% (масс.) ингибитора С-789 в 8 раз больше, чем в присутствии ионола в такой же концентрации. Высокая эффективность ингибитора С-789 сохраняется и при снижении его концентрации до 0,00075% (масс.), являющейся, по-видимому, критической.

В 1990 г. были проведены кинетические исследования для определения эффективности присадок в тех или иных ситуациях [12–14].

Также наибольший интерес вызывали и противоизносные присадки [15]. Особенностью топливных насосов является смазывание сопряженных деталей в них самим же топливом, которое они нагнетают. Возможность улучшения противоизносных свойств реактивных топлив добавлением присадок была высказана Кемпбеллом в 1958 г. Причем они должны давать необходимый эффект в очень небольших концентрациях (тысячных или сотых долях процента) в виду их большого расхода.

С началом применения способов глубокой очистки остро возникла проблема улучшения противоизносных свойств топлив, так как они обладают более низкими противоизносными свойствами, чем прямогонные.

В 1971 г. был проведен ряд исследований противоизносных свойств таких топлив и выявлено, что антикоррозионная присадка «Сантолен» за счет содержащихся полимеров линолевой кислоты также улучшает и смазывающую способность топлив. Было рекомендовано добавлять к топливу Т-7 присадку ВНИИ НП. В резуль-

тате в небольших концентрациях износы плунжеров насосов уменьшаются с 0,71 мм на топливе без присадки до 0,02 мм на топливе с присадкой. Для топлив ТС-1, Т-2 и Т-7 рекомендована присадка ТП, добавляемая в топлива в концентрации 0,02%. Добавлением этих присадок предполагалось решить задачу массового применения гидроочищенных топлив для двигателей увеличенного ресурса.

В 1972 г. были проведены исследования влияния некоторых известных присадок и естественных гетероорганических соединений, являющихся поверхностно-активными веществами, на противоизносные свойства гидроочищенного топлива Т-7. Из естественных гетероорганических соединений нефтяные сульфиды, а из присадок изопропилоктадециламин и сополимер эфира метакриловой кислоты с высшими спиртами и производными пиридина в наибольшей степени улучшают противоизносные свойства обессмоленных топлив. В концентрации 0,001% меркаптаны и дисульфиды не ухудшают противоизносных свойств. В более высокой концентрации меркаптаны оказывают отрицательное влияние на противоизносные свойства топлива. Высокие противоизносные свойства сообщают топливу нефтяные нафтеновые кислоты, добавленные в концентрации 0,001–0,005%. В целом, чем больше поверхностная активность вещества, введенного в топливо Т-7, тем больше оно улучшает его противоизносные характеристики.

В 1973 г. в КИИГА впервые была обоснована возможность создания нового типа газовыделяющих присадок (ГВП) к реактивным топливам, представляющих термолабильные органические соединения, разлагающиеся при повышении температуры с выделением азота или углекислого газа [16]. ГВП вводятся в количествах 0,01–0,05% от веса топлива и выделяют при термическом разложении объем азота, равный или больший, чем объем кислорода, растворенного в топливе. В качестве возможных ГВП были выбраны термолабильные азотовыделяющие органические соединения. В качестве прототипа ГВП был изучен азид масляной кислоты, синтезированный через эфир и гидразид. Разложение азида масляной кислоты при повышении температуры протекает спокойно с выделением азота в количествах, близких к теоретическому (1/40–1/5 от объема топлива).

В конце 70-х – начале 80-х гг. XX века в МИНХиГ им. И.М. Губкина проводились исследования присадок на основе СЖК [17].

В присутствии 0,002% (масс.) МКНК (изомонокарбоновые и ненасыщенные кислоты) снижается диаметр пятна износа, повышаются критическая нагрузка заедания и критерий износа. При таком же содержании несколько менее эффективна ФККО (фракция ненасыщенных кислот, кислот изостроения, окси- и кетонокислот кубового остатка) и малоэффективны НКК (нормальные карбоновые) и ДКК (дикарбоновые). При содержании 0,005% (масс.) и выше лучшими противоизносными свойствами обладает ФККО, в присутствии которой, противоизносные свойства топлив повышаются до характерных для лучших прямогонных топлив. Худшие показатели среди исследуемых присадок имеют ДКК. Из сравнения эффективности присадок на основе СЖК с нафтеновыми кислотами видно, что последние по противоизносным свойствам уступают МКНК и ФККО, но превосходят НКК и ДКК.

В начале 90-х годов прошлого столетия была оценена энергия взаимодействия выше перечисленных СЖК с поверхностью металла по изменению контактной разности потенциалов (ΔКРП) [17].

Наиболее высокую энергию взаимодействия с металлом, а следовательно, наиболее прочную хемосорбционную пленку имеют топлива с ФККО и МКНК. Изменение ΔКРП для образцов с ДКК и НКК незначительно. Уже в концентрации 0,003% (масс.) ФККО и МКНК высокоэффективны и значительно превосходят НК.

В середине 60-х годов XX столетия было установлено, что микроорганизмы, развивающиеся в водной подушке на дне топливных резервуаров, при эксплуатации самолетов вызывают забивку датчиков и фильтров, коррозию топливных баков, и, как следствие, коррозию самих крыльев. За рубежом в 1965 г. были предложены: соединения, содержащие бор; ингибиторы группы диацилированных алкилиденов; соединения, содержащие серебро: олеат, бутират, капроат, диметилбензолсульфонат и толуолсульфонат серебра.

В конце 1960-х были получены комплексные присадки на основе антистатиков (олеат хрома, дисалицилатолеатхрома, диолеаты хрома β-дикетонов ферроцена и циклопентадиенилтрикарбонилмарганца и др.) и бактерицидов (диметилдиалкиламмонийхлорид и диметилалкилбензиламмонийхлорид). В 1969 г. установлена бактерицидная активность уксуснокислых солей первичных нормальных аминов. А в начале 1980-х годов было выявлено, что высокую биоцидную

эффективность в нефтяных дистиллятных топливах проявляют производные имидазолина.

Американская химическая компания RohmandHaas в конце 1990-х годов разработала эффективную биоцидную присадку KathonFP 1.5 на основе производных изотиазолона [18,19].

В качестве антикоррозионных присадок часто используют различные серо-, фосфор- и азотсодержащие соединения. Нами был разработан способ получения антикоррозионных присадок к маслам и топливам, который включает взаимодействие производных нитрила (ацетонитрила, пропионитрила, изобутиронитрила, акрилонитрила, метакрилонитрила) с солями переходных металлов: Mn, Cu, Ni, Zn, причем комплексообразование осуществляется в соотношении производное нитрила : соль металла как 10 : 1 при температуре 60–80 °С. Анализ свойств нитрильных металлокомплексов был проведен на маслах И-12, И-20 и показал высокие антикоррозионные и антимикробные свойства. Исследуемые присадки обладают антикоррозионной и антимикробной способностью и эффективны при концентрации 0,1–1,0 %. Наиболее эффективной является присадка $4C_3H_7$-O-CH_2-CN :$MnCl_2$ – в концентрации 0,5% коррозионное поражение всего 11 г/м^2 [20].

В настоящее время стали актуальны расчетные методы оценки эффективности действия присадок в топливе и маслах. Так, квантово-химические расчеты позволяют определить геометрическое и электронное строение, общие характеристики молекул, таких как энергии граничных молекулярных орбиталей, энергия образования, дипольный момент, потенциал ионизации. Об эффективности действия соединения в соответствии с механизмом реакции в качестве статических свойств лишь исходных веществ более информативно сопоставление параметров геометрического и электронного строения молекул, таких как длины связи, валентные и диэдральные углы, заряды атомов, а также по общим характеристикам молекул [21–24].

Так, представлено развитие исследований присадок к топливам и маслам. Несмотря на огромный ассортимент присадок, актуальность дальнейшего поиска высокоэффективных присадок не утрачивает своей силы.

Литература

1. *Полетаева О.Ю., Квятковская М.В., Мовсумзаде Э.М.* Исторический аспект исследования присадок к авиационным топливам / Нефтепереработка, нефтехимия. – 2012. – № 3. – С.44–47.

2. *Полетаева О.Ю.* Совершенствование антиокислительных присадок к топливам // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 4. – С. 41–45.

3. *Энглин Б.А., Слитикова В.М., Радченко Е.Д., Алиев Р.Р., Сашевский В.В.* Эффективность ионола как антиокислителя к реактивным топливам, полученным гидрогенизационными процессами // Химия и технология топлив и масел. – 1976. – № 3. – С.16–22.

4. *Серегин Е.П., Лихтерова Н.М., Горенков А.Ф., Городецкий В.Г., Литвинов И.А., Стародубцева О.А.* Влияние ионола на образование отложений прямогонными реактивными топливами // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 11. – С.20–23.

5. *Зрелов В.Н.* Присадки к топливам для воздушно-реактивных двигателей // Химия и технология топлив и масел. – 1960. – № 7. – С. 62–68.

6. *Тумар Н.В., Лыков О.П., Вишнякова Т.П., Деречинская И.В., Голубева И.А.* Повышение химической стабильности реактивных топлив при использовании антиокислительных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1976. – № 1. – С. 13–16.

7. *Гутникова Л.П., Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Печенкин А.Г., Бугаева Л.И.* N'-ацилпроизводные N-замещенных мочевин как стабилизаторы реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1981. – № 9. – С. 23–25.

8. *Лыков О.П., Вишнякова Т.П., Тумар Н.В., Серегин Е.П., Прокудин В.Н., Конищева И.А.* Алкилпроизводные резорцина в качестве антиокислительных присадок к реактивным топливам // Химия и технология топлив и масел. – 1980. – № 5. – С. 18–21.

9. *Лыков О.П., Голубева И.А., Вишнякова Т.П., Тумар Н.В., Привезенцева Г.В.* Исследование влияния композиций присадок на антиокислительную стабильность реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 6. – С. 35–38.

10. *Лыков О.П., Крылов И.Ф., Вишнякова Т.П., Тумар Н.В., Сергеева О.В.* Влияние композиций присадки НГ 22-46 с фосфоросодер-

жащими соединениями на антиокислительную стабильность топлива Т-7 // Химия и технология топлив и масел. – 1978. – № 9. – С. 13–16.

11. *Лыков О.П., Веселянская В.М., Энглин Б.А, Гуревич Е.А.* Влияние композиций присадок на антиокислительную стабильность топлива Т-6 // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 9. – С. 17–18.

12. *Голубева И.А., Вишнякова Т.П., Попова Т.В., Гутникова Л.П.* Стабилизация топлива Т-6 смесями антиокислителей // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 1. – С. 16–17.

13. *Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Гутникова Л.П., Скрипко Л.А., Тростянецкая В.Л.* Стабилизация топлива Т-6 ингибитором С-789 и композициями на его основе // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 2. – С.21-22.

14. *Вишнякова Т.П., Голубева И.А., Попова Т.В., Попандопуло И.В., Терехин С.Н., Харитонов В.В.* Улучшение стабильности углеводородных топлив с помощью антиокислительных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1990. – № 7. – С. 28–30.

15. *Полетаева О.Ю.* Противоизносные присадки к топливу // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 5. – С. 33–36.

16. *Лыков О.П., Вишнякова Т.П., Сашевский В.В., Зайцева Л.С.* Противоизносные свойства присадок на основе высших жирных кислот // Химия и технология топлив и масел. – 1982. – № 8. – С. 16–17.

17. *Лыков О.П.* Улучшение эксплуатационных характеристик моторных топлив с помощью поверхностно-активных присадок // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 1. – С. 16–25.

18. *Kathon F.P.* 1.5 биоцид для защиты топлива от микробного поражения // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 12–14.

19. *Кошелев В.Н., Келарев В.И., Куатбеков А.М., Караханов Р.А.* 1,2-дизамещенные имидазолины с гетероциклическими фрагментами как противомикробные присадки к реактивному топливу // Химия и технология топлив и масел. – 1995. – № 2. – С. 18–19.

20. *Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Н., Бабаев Э.* Антикоррозионные присадки для транспорта, хранения, эксплуатации нефтепродуктов // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2014. – № 1. – С. 34–36.

21. *Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю.* Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность

их действия // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – № 12. – С. 49–56.

22. *Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Эйвазова И.М., Азизова С.М., Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю.* Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов // Нефтегазохимия. – 2016. – № 4. – С. 27–30.

23. *Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З.* Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 3–6.

24. *Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina A.Yu.* Mechanismof Actionof Antioxidant Additivesfor Hydrocarbons // DGMK Tagungsbericht. – 2014. – P. 189–195.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Г.Ю. Колчина[1], Э.М. Мовсумзаде[2]

[1]Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,

[2]Уфимский государственный нефтяной технический университет

Область моторостроения напрямую связана с качеством применяемых топлив и смазочных масел. В связи с этим существует необходимость подбора высококачественного сырья и улучшения технологии для получения топлив и масел с высокими эксплуатационными показателями, имеющих оптимальный углеводородный состав.

Масла представляют из себя сложную смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а также кислород-, азот-, серосодержащих производных этих соединений. Смазочные масла и смазочно-охлаждающие жидкости подвержены глубоким химическим превращениям в процессе работы двигателя (окисление, алкилирование, разложение, полимеризация и т.д.). Из-за образующихся в них веществ происходит коррозия двигателя, нарушается его нормальная работа, повышается его износ, снижается мощность.

Решить эти проблемы в корне невозможно без применения присадок – это наиболее экономичный и прогрессивный способ для повышения качества масел и топлив.

В качестве присадок к маслам используют различные органические соединения с разными функциональными группами. Промышленные присадки и их композиции, как правило, содержат в своем составе кислород, серу, фосфор, азот и хлор.

Наиболее распространенными антиокислительными присадками являются ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы различного строения. Они прерывают цепь окисления, легко

отдавая атом водорода гидроксильной группы радикалам, тем самым дезактивируя их.

Повысить эффективность фенольных антиокислителей можно замещением алкильных групп. Значительно этот эффект проявляется, если о-заместителями являются третичные алкильные группы, а п-заместителем – первичная алкильная группа.

Эффективность пространственно-затрудненных фенолов обусловлена наличием объемных заместителей в о-положениях, оптимально экранирующих водород гидроксогруппы и соответственно малой активностью феноксильного радикала, образующегося из ингибитора в реакции с пероксидными радикалами [1].

Целесообразность введения атомов серы в молекулы присадок обусловлена особенностью ее электронной структуры. При ее взаимодействии с металлической поверхностью деталей двигателя происходит модифицирование (изменение структуры) последней, и за счет образования защитных пленок обеспечиваются противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства указанных соединений в маслах.

Установлено, что серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов, по-видимому, проявляя эффект автосинергизма, обладают более эффективными антиокислительными, антикоррозионными и антимикробными свойствами. Этим объясняется большой интерес к ним в качестве присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям [2].

Как следует из названия, серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов должны иметь в своей структуре фенольный фрагмент, объемные алкильные заместители и дисульфидный мостик. Алкильные заместители должны находиться в о-положении в бензольном кольце по отношению к гидроксильной группе для эффективного ее экранирования (рис. 11. 1). Как правило, в качестве заместителей используют третбутильные радикалы.

Нами установлено, что эффективное экранирование гидроксильной группы в замещенных фенолах, наряду с широко применяемыми третбутильными радикалами, можно осуществлять введением в о-положения молекулы фенола α-метилбензильных групп (рис. 11. 2) [3].

В пространственно-затрудненные фенолах, содержащих объемные радикалы в о-положении (третбутил, α-метилбензил, циклопент-1-енил,

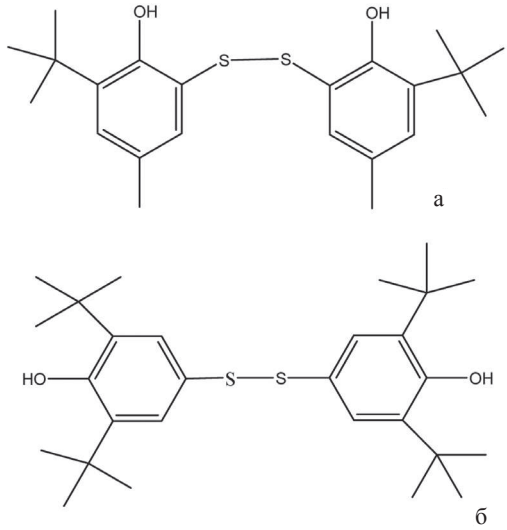


Рис. 11. 1. Структура пространственно затрудненных третбутилфенолов с дисульфидным мостиком в о- (а) и п-положениях (б)

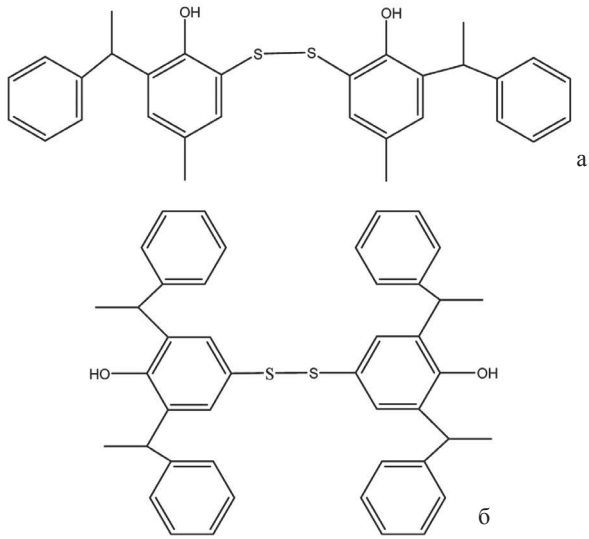


Рис. 11. 2. Структура пространственно затрудненных α-метилбензил-фенолов с дисульфидным мостиком в о- (а) и п-положении (б)

гексил, 1,1-диметилгексил, 1,1-диметилгептил и т.д.), происходит отклонение гидроксильной группы от плоскости ароматического кольца из-за больших пространственных препятствий, то есть гидроксильная группа перестает быть копланарной ароматическому кольцу.

Нарушение данного сопряжения приводит к резкому изменению физико-химических свойств по сравнению с фенолами. Стерические затруднения, вызванные объемными заместителями, препятствует нормальному вращению гидроксильной группы вокруг связи С–О, повышая барьер вращения.

Таким образом, особенность строения пространственно-замещенных фенолов заключается в том, что, хотя у них сохраняется сопряжение π-электронов ароматического кольца с *p*-электронами атома кислорода, система связей С–О–Н подвергается некоторым деформациям, при этом появляется некоторый барьер вращения (заторможенное вращение) гидроксильной группы вокруг связи С–О [4].

Введение алкильных радикалов в *о*-положения фенолов приводит к резкому снижению кислотности за счет положительного индуктивного эффекта (I^+) и нарушения копланарности ароматического кольца и гидроксильной группы, а также за счет пространственного затруднения сольватации образующегося аниона, за счет чего снижается его стабильность.

Кроме того, наличие алкильных заместителей приводит к снижению дипольного момента по сравнению с фенолом. Также стерические затруднения влияют и на сорбционные свойства. Так, увеличение объема заместителей приводит к ухудшению сорбционных свойств фенолов, что видно по хроматографическому поведению пространственно-затрудненных фенолов [5].

В общем виде механизм процессов окисления и ингибирования пространственно-затрудненных фенолов может быть представлен схемой (рис. 3).

Показано, что пространственно-затрудненные фенолы (и получающиеся из них феноксильные радикалы) можно считать эффективными ингибиторами процессов окисления органических веществ, так как они в полной мере удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к сильным антиоксидантам [6]. Такие фенолы легко вступают в реакцию с радикалами ROO• (по реакции 7, рис. 3) и прерывают цепь окисления (рис. 4).

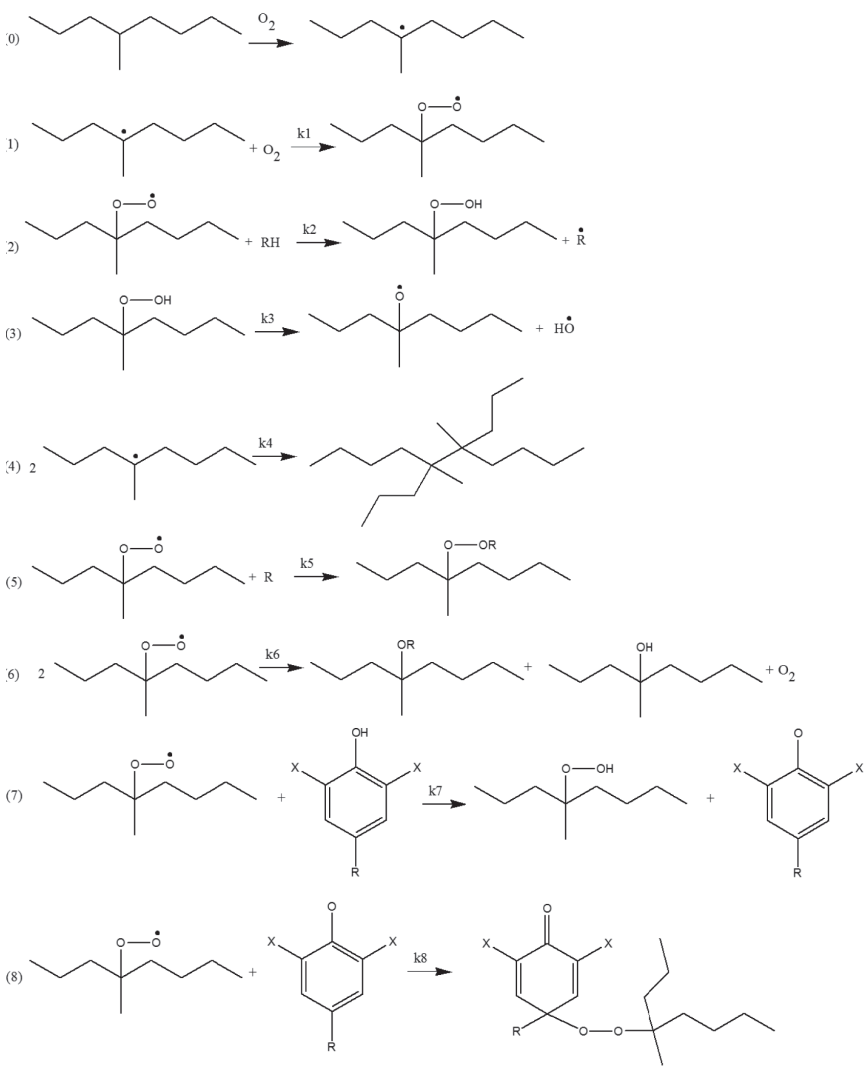


Рис. 3. Стадии процесса окисления: (0) – зарождение цепи, (1,2) – продолжение цепи, (3) – вырождение разветвления, (4–6) – обрыв цепи, и (7,8) – стадии ингибирования окисления, где X – третбутил, α-метилбензил, циклопент-1-енил, гексил, 1,1-диметилгексил, 1,1-диметилгептил и другие объемные радикалы

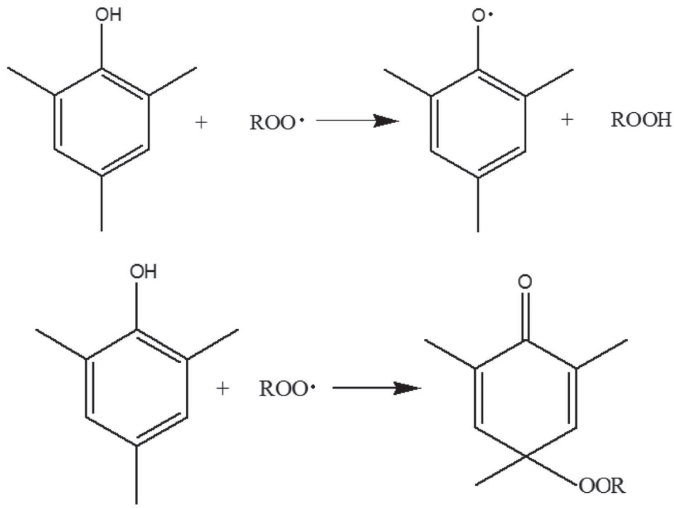


Рис. 4. Механизм ингибирующего действия пространственно-затрудненных фенолов

Структура пространственно-затрудненных фенолов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления [7]. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления и полярность гидроксильной группы. При увеличении объема алкильных радикалов в о-положениях возрастает степень пространственного экранирования феноксильных радикалов, и тем самым их стабильность увеличивается.

Введение в п-положение молекулы пространственно-затрудненного фенола электронодонорных заместителей увеличивает его антиокислительную эффективность, введение же электроноакцепторных – уменьшает. Электронодонорная способность алкильных радикалов в п-положении возрастает с удлинением цепи, однако, несмотря на это, показано, что наибольшая стабилизирующая активность присуща алкилфенолам с метильным радикалом в п-положении. Следовательно, активность алкилфенолов зависит и от иных факторов. Предполагается, что продукты превращения первичных феноксильных радикалов при окислении также играют определенную роль.

Следует учитывать, что при использовании 2,6-дитретбутилфенолов в качестве ингибиторов окисления продукты рекомбинации феноксильных радикалов сами способны реагировать с ROO• и также являются ингибиторами (реакция 8, рис.3). Подобные процессы особенно характерны для 4-алкил-2,6-ди-третбутил-фенолов.

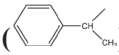
Большое значение имеет тот факт, что многие стабилизаторы ряда пространственно-затрудненных фенолов в смеси с другими ингибиторами способны проявлять синергический эффект [8].

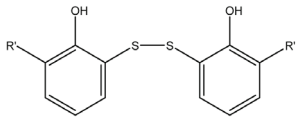
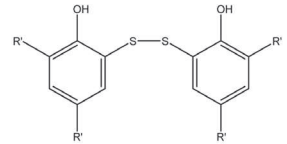
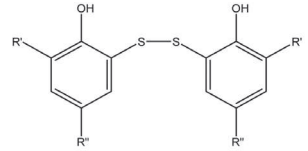
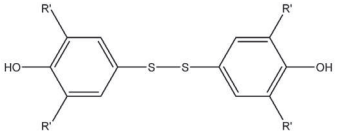
Под этим эффектом понимают резкое увеличение эффективности смеси двух ингибиторов по сравнению с суммой эффективностей каждого из них в отдельности. Одним из наиболее эффективных методов является использование пространственно затрудненных фенолов с сульфидами, которые вызывают разрушение гидроперекисей до молекулярных продуктов и предотвращают тем самым возможность вырожденного разветвления цепи окисления (по реакции 3, рис. 3) [9].

Нами были синтезированы и изучены пространственно-затрудненные фенолы, представленные в табл. 1.

Таблица 1.

Структуры исследуемых соединений, где R' – α-метилбензил

(), R" – метил (H_3C–)

№	Структура фенола, название	№	Структура фенола
1	 2,2'-дитиобис(6-α-метилбензилфенол)	3	 2,2'-дитиобис (4-, 6-ди-α-метилбензилфенол)
2	 2,2'-дитиобис (4-метил-6-α-метилбензилфенол)	4	 4,4'-дитиобис(2,6-ди-α-метилбензилфенол)

ИК-спектры исследуемых соединений сняты на спектрометре UR-20 в интервале 400–4000 $см^{-1}$. Чистоту соединений определяли методом тонкослойной хроматографии (адсорбент – силикагель, элюент – бензол).

Орто-α-метилбензил-фенолы получали о-алкилированием фенола стиролом в присутствии фенолята алюминия при температуре 180–190 ^{0}C при оптимальном мольном соотношении фенол:стирол, равном 1:1,5. При этом образовывались 2-, 2,4-, 2,6-ди-α-метилбензилзамещенные фенолы (рис. 5).

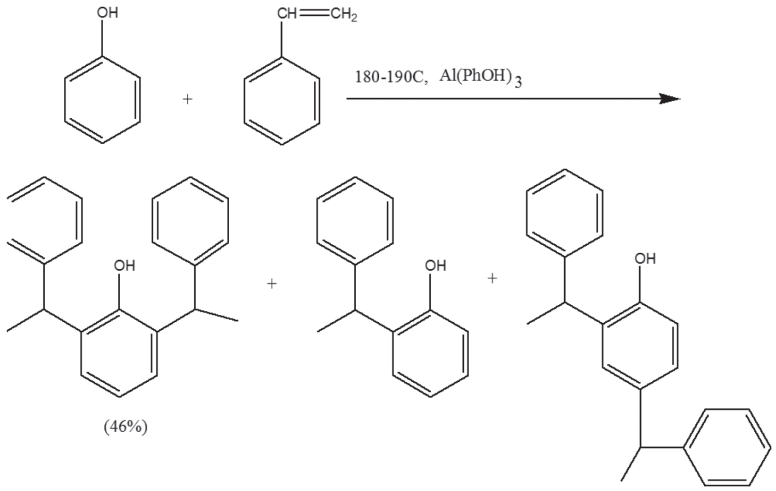


Рис. 5. Реакция получения орто-α-метилбензил замещенных фенолов

2,2'-дитиобис(6-α-метилбензилфенол) получали по следующей методике (рис. 6). К 39,8 г 2-α-метилбензилфенола, растворенного в CCl_4, в течение 1 часа в атмосфере азота при 15 ^{0}C по каплям добавляли 14 г S_2Cl_2, растворенного в CCl_4. Затем реакционную смесь перемешивали в течение 1 часа при той же температуре. После отгонки растворителя остаток очищали хроматографированием через колонку, наполненную силикагелем (элюент-бензол). Выход целевого продукта составил 93% , n_D^{20} = 1,659; d_4^{20}=1,1936. Найдено, % : ω(C) = 72,82; ω(H) = 5,13; ω(S) = 14,4. Вычислено, % : ω(C) = 73,37; ω(H) = 5,67; ω(S) = 13,96 (рис. 6).

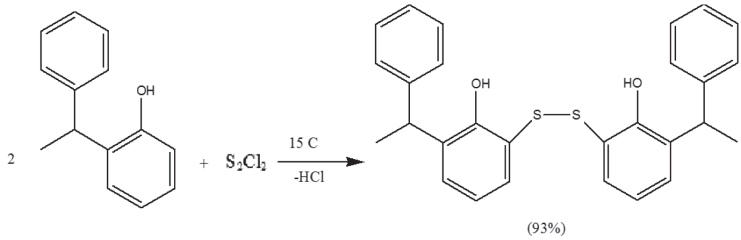


Рис. 6. Реакция получения 2,2’-дитиобис(6-α-метилбензилфенола)

Аналогично получали и другие серосодержащие пространственно затрудненные фенолы: 2,2’-дитиобис (4-метил-6-α-метилбензилфенол), 2,2'-дитиобис (4-, 6-ди-α-метилбензилфенол), 4,4’-дитиобис(2,6-ди-α-метилбензилфенол). Информация о синтезированных соединениях представлена в табл. 2.

Таблица 2

Выход продукта, показатель преломления, плотность и атомный состав синтезированных пространственно-затрудненных фенолов

Соединение	Выход, %	n_D^{20}	d_4^{20}	Содержание, %					
				найдено			вычислено		
				C	H	S	C	H	S
1	93	1,659	1,1936	72,82	5,13	14,4	73,33	5,71	13,98
2	72	1,6309	1,1496	73,92	6,68	12,22	74,04	6,21	13,18
3	76	1,641	1,16898	79,01	6,18	9,82	79,24	6,35	9,62
4	93	1,6423	1,1723	78,76	6,20	10,1	79,24	6,35	9,62

Геометрические параметры оптимизированных структур синтезированных серосодержащих пространственно-затрудненных фенолов были рассчитаны при помощи квантовохимической программы FireFly (GAMESS) [10] в рамках метода B3LYP/6-31++G(d,p).

Тем же методом рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении. Достижение минимума на поверхности потенциальной энергии исследуемых молекул контролировали с помощью собственных значений Гессиана, которые были всегда положительны [11–13].

В ходе исследования сопоставляли длины связи О–Н гидроксильной группе исследуемых фенолов [14–16], а также распределение зарядов бензольного кольца исследуемых фенолов, а именно парциальные заряды по Малликену на атоме кислорода гидроксильной группы и на атоме углерода, непосредственно связанном с гидроксильной группой [17–21]. Вследствие того, что исследуемые соединения являются бисфенолами и содержат по две гидроксильные группы, для каждого соединения получили два набора значений. Полученные данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты расчета структуры исследуемых соединений методом B3LYP/6-311G++(d,p)

Исследуемый фенол	Длина связи О–Н, Å	Парциальный заряд по Малликену	
		на атоме С	на атоме О
1	0,96764	0,332	-0,566
1	0,97604	0,315	-0,554
2	0,96509	0,325	-0,553
2	0,97450	0,313	-0,534
3	0,96625	0,326	-0,559
3	0,97596	0,309	-0,537
4	0,96494	0,258	-0,569
4	0,96942	0,234	-0,563

С увеличением объема заместителя в о-положении фенола происходит все большее нарушение копланарности гидроксильной группы фенола плоскости бензольного кольца из-за все более сильных стерических затруднений. Это приводит к увеличению длины связи О–Н и, как следствие, уменьшению ее прочности. Таким образом, от пространственно-замещенных фенолов, имеющих более объемные заместители, вероятно, следует ожидать большей антиокислительной активности вследствие того, что с уменьшением прочности связи О–Н гидроксильной группы, должна расти скорость взаимодействия фенола с пероксидными радикалами. Однако существует и противоположный момент: с увеличением объема заместителей стерические

препятствия взаимодействия фенола с пероксидными радикалами также будут расти, и тот фактор, который приводит к образованию более стабильных феноксидных радикалов, в то же время будет в некоторой мере препятствовать реакции передачи радикальной цепи на фенол. Таким образом, влияние объемных заместителей неоднозначное и, вероятно, увеличение объема будет приводить к росту антиокислительной активности лишь до определенной степени.

Судя по длинам связи гидроксильных групп исследуемых соединений (табл. 3), следует ожидать, что наименьшей прочностью будут обладать связи О–Н в соединении 1, а наибольшей прочностью – в соединении 4. Следовательно, можно предположить, что исследуемые соединения расположатся в следующем порядке 4<2<3<1, по увеличению длин гидроксильных групп и по их способности вступать в реакцию с гидроперекисными радикалами.

Другой важный фактор, от которого зависит реакционная способность фенолов, следовательно, и их антиокислительная активность – это распределение электронной плотности. Прочность связи О–Н (D_{O-H}) уменьшается с увеличением донорной способности заместителя [10]. Электрон-донорные заместители, которыми являются метильные и α-метилбензильные группы должны смещать электронную плотность к атому углерода, непосредственно связанному с гидроксильной группой и к гидроксильной группе в исследуемых пространственно-затрудненных фенолах.

Следовательно, для соединений, имеющих менее положительный заряд на атоме углерода, связанном с гидроксильной группой фенола, а также имеющих более отрицательный заряд на атоме кислорода гидроксильной группы фенола, следует ожидать большую антиокислительную активность.

По значениям парциальных зарядов по Малликену на атоме углерода и кислорода (табл. 3), исследуемые соединения можно расположить в следующем порядке: 2<3<1<4, по увеличению способности заместителей в молекуле смещать электронную плотность к гидроксильной группе. Можно предположить, что исследуемые пространственно-затрудненные фенолы расположатся в этом порядке по способности реагировать с радикалами по реакции 7 на рис. 3.

Энергия переходного состояния относительно исходного минимума поверхности потенциальной энергии определяет энергию активации ($\Delta E_1 = E_a$), а сравнивая значения E_aреакций ингибирования, можно

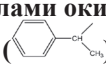
судить об антиокислительной активности изучаемых пространственно-затрудненных фенолов [22–24].

Для построения энергетического профиля реакций ингибирования мы на первом этапе рассчитали энергии исходных пространственно затрудненных фенолов и феноксидных радикалов, образующихся в результате реакции ингибирования. Затем был произведен расчет переходного состояния (TS), найденную точку проверили на соответствие критериям соответствия седловой точке, а также с помощью процедуры IRC установили тот факт, что движение этой точки по внутренней координате реакции в прямом и обратном направлениях приводит к феноксидным радикалам и исходным пространственно-затрудненным фенолам соответственно [25, 26].

Было установлено, что в переходном состоянии связь O···H···O является линейной, и, так как три электрона не могут быть размещены на одной орбитали, согласно принципу Паули, третий электрон занимает несвязывающую орбиталь пространственно затрудненной молекулы.

В ходе анализа энергетических профилей реакций были получены следующие значения энергий активаций для изучаемых пространственно-затрудненных фенолов (табл. 4).

Таблица 4

Энергии активации стадии ингибирования пространственно-затрудненными фенолами окислительных процессов (R' –α-метилбензил (), R" – метил (H_3C–)).

№ п/п	Соединение	E_a, кДж/моль
1	2,2'-дитиобис(6-α-метилбензилфенол)	55,8
2	2,2'-дитиобис (4-метил-6-α-метилбензилфенол)	52,9
3	2,2'-дитиобис (4-, 6-ди-α-метилбензилфенол)	58,6
4	4,4'-дитиобис(2,6-ди-α-метилбензилфенол)	64,8

Относительно небольшие значения энергий активаций можно объяснить с позиции теории триплетных возмущений [27–29]. В рамках этой теории энергия активации реакции радикального отрыва зависит от энергии несвязывающей орбитали промежуточного состояния, которая также относительно мала ввиду того, что мала энергия связи O–O (88 кДж/моль, для сравнения, энергия связи C–C составляет 382 кДж/моль).

Из полученных данных видно, что наибольшую энергию активации в рассматриваемом типе реакций имеет соединение 4, а наименьшую – соединение 2. По энергетическому профилю реакции можно судить о том, что чем меньше потенциальный барьер реакции, характеристикой которого является E_a, тем кинетически легче протекает реакция [30–31].

На основе полученных данных, можно предположить, что изучаемые пространственно-затрудненные фенолы расположатся в следующий ряд по увеличению антиокислительной активности по результатам кинетических данных: 4>3>1>2.

Наименьшую активность соединения 4 можно объяснить, повидимому, стерическими затруднениями сближения активных радикалов и пространственно-затрудненного фенола.

Наибольшая активность соединения 2, вероятно, обусловлена тем, что данный пространственно-затрудненный фенол имеет элетронодонорные группы в м- и п-положениях (в отличие от соединения 1), которые способствуют протеканию реакции ингибирования, и при этом имеет меньшие стерические затруднения, чем соединение 3.

Таким образом, способность антиокислительных присадок эффективно тормозить окисление топливных фракций (195–315 °С) (а также глубокоочищенных масел) объясняется тем, что находящиеся в них соединения почти полностью деактивируют образующиеся с малой скоростью радикалы, приводя к активному обрыву окислительных цепей в начале их зарождения, что продлевает индукционный период окисления фракции. По результатам исследований наибольшая установленная в исследовании эффективность ингибитора 2,2'-дитиобис(4-метил-6-α-метилбензилфенола) обусловлена высокой активностью ингибитора в реакции с пероксидными радикалами и отсутствием для образующегося радикала реакций продолжения цепей окисления.

Литература

1. *Фарзалиев В.М., Бабаев Э.Р., Алиева К.И., Полетаева О.Ю., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю.* Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – № 3. – 24–28.

2. *Капустин В.М.* Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками. – М.: КолосС, 2008. – 232 с.

3. *Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З.* Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология – 2015. – Т. 58. – № 6. – С. 3–6.

4. *Rappoport Z.* The chemistry of phenols. Part 1. – Wiley, 2003. – 1667 p.

5. *Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu.* Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons // DGMK Tagungsbericht 2014. – С. 189–196.

6. *Колчина Г.Ю., Полетаева О.Ю., Александрова А.Ю.* Квантово-химическое исследование антиокислительных присадок для реактивных топлив // Теоретические и прикладные вопросы образования и науки: сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции. – 2014. – С. 80–82.

7. *Мамедова П.Ш., Фарзалиев В.М., Велиева Ф.М., Бабаев Э.Р.* Оптимизация процесса орто-алкилирования фенола стиролом // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 5. – С.1–6.

8. *Erik Kleina, Vladimir Lukesb, Zuzana Cibulkova* On theenergetics of phenol antioxidantsactivity// Petroleum & Coal. – 2005. – 47 (1). – P. 33–39.

9. *Adam Vaganek, Jan Rimarcik, Vladimir Lukes, Lenka Rottmannova*. Erik Klein DFT/B3LYP study of the enthalpies of homolytic and heterolytic O–H bond dissociation in sterically hindered phenols // ActaChimicaSlovaca. – 2011. – V. 4. – № 2. – P. 55–71.

10. *Leszczynski J, Shukla M.K.* (Eds.) Practical Aspects of Computational Chemistry II: An Overview of the Last Two Decades and Current Trends. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2012. – 556 p.

11. *Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Н.Ч., Бахтина А.Ю., Мовсумзаде Э.М.* Зарождение и хронология этапов развития квантовой химии // История и педагогика естествознания. – 2015. – № 4. – С. 34–43.

12. *Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Н.Ч., Бахтина А.Ю., Мовсумзаде Э.М.* Квантовая химия — перспективы и достижения // Нефтегазохимия. – 2016. – № 1. – С. 51–60.

13. *Александрова Г.Ю., Мовсумзаде Н.Ч., Махмутова Р.И., Чувашов Д.А.* Этапы зарождения и становления квантово-химических расчетов // История и педагогика естествознания. – 2011. – № 1. – С. 42–49.

14. *Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu.* Assessment of the reactivity of combustion catalysts and investigation the mechanism catalysis in combustion methods of high-level quantum chemistry. Preprints of the DGMK-Conference «Catalysis – Novel Aspects in Petrochemistry and Refining», September 26–28. – Berlin, Germany, 2016. – P. 271–277.

15. *Movsumzade E.M., Kolchina G.Yu., Bakhtina A.Yu., Poletaeva O.Yu.* Quantum-chemical modeling and research of the mechanism of action antioxidant additives in motor fuel BOSS XIV 15th Belgian Organic Synthesis Symposium. July 10–15, 2016. – Antwerp, Belgium, 2016. – P. 79.

16. *Levine I.N.* Quantum Chemistry. 7th Edition. – Pearson education, Inc., New York, USA, 2014. – 714 p.

17. *Hettema H.* (Ed.) Quantum Chemistry. Classic Scientific Papers.

18. *Кобзев Г.И.* Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах. Оренбург: ОГУ, 2004. – 150 с.

19. *Блатов В.А., Шевченко А.П., Пересыпкина Е.В.* Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии. Учебное пособие. – 2-е издание. – Самара: Изд-во «Универс-групп», 2005. – 32 с.

20. *Tada T.* (Ed.) Quantum Chemistry - Molecules for Innovations. InTech, 2012.

21. *Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Tukhvatullin R.R., Babayev E.R.* Effect of α-methylbenzylphenol derivatives on the antioxidant and anticorrosion characteristics of lubricating oils // Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape DGMK Conference October 9–11. – Dresden, Germany, 2017. – P. 245–251.

22. *Movsumzade E.M., Poletaeva O.Yu., Kolchina G.Yu., Leontev A.Yu.* Research of geometric and electronic structure of heavy oil components and its influence on the preparation for transportation and processing // Petrochemistry and Refining in a Changing Raw Materials Landscape DGMK Conference October 9–11. – Dresden, Germany, 2017. – P. 227–235.

23. *Тухватуллин Р.Ф., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р.* Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых

в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 61. – № 4-5. – С. 84–92.

24. *Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р., Беляева А.С., Сафиуллина И.И., Азизова С.М., Колчина Г.Ю., Эйвазова И.М., Тухватуллин Р.Ф., Рольник Л.З.* Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2017. – № 8. – С. 41–45.

25. *Колчина Г.Ю., Тухватуллин Р.Ф., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М.* Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам // Нефтегазохимия. – 2017. – № 1. – С. 10–13.

26. *Колчина Г.Ю., Бахтина А.Ю.* Компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты антиокислительного действия присадок к реактивным топливам методами B3LYP/6-311+G(d,p) и MP2/6-31G(d,p) // Актуальные вопросы университетской науки: сборник научных трудов. – Уфа, 2016. – С. 200–209.

27. *Dahlenburg L., Hock N.* Metallorganische verbindungen des iridiums und rhodiums: XXV. Darstellung, spektroskopie und strukturanalyse einiger (2-6-η-1-oxocyclohexadieny)rhodium(I)-komplexe des tups (η-2,6-t-bu_2-4-MeC_6H_2)RhL2 // Organomet. Chem. – 1985. – 33(19). – P. 129–138.

28. *Chetkina L.A., Zavodnik V.E., Bel'skii V.K., Arzamanova I.G., Naiman M.I., Gurvich Ya.A.* Gurvich Structure of phenol polymer stabilizers. II. Crystal structure of 2,2′-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol // Zh. Strukt.Khim.(Russ.) // (J. Struct.Chem.). – 1984. – 25. – P. 935–939.

29. *Tao Zeng*, *Yu-Ping Hou*. 2,6-Di-tert-butyl-4-(dimethylaminomethyl) phenol // Acta Crystallogr., Sect.E: Struct. Rep.Online. – 2008. – 64 – P. 256–258.

30. *Yang W*., *Mortier W.J.* The use of global and local molecular parameters for the analysis of the gas-phase basicity of amines // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 5708.

31. *Cioslowski J., Martinov M., Mixon S.T.* Atomic Fukui indexes from the topological theory of atoms in molecules applied to Hartree-Fock and correalated electron densities // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97. – P. 10948–10951.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

Э.Х. Каримов, О.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде, О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина

Филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г.Стерлитамаке

В работе систематизированы результаты успешного введения наночастиц меди в полимерные материалы. Полимерные материалы являются универсальными носителями наночастиц меди. Получаемый материал обладает механическими (технологическими) свойствами полимера и одновременно приобретает уникальные свойства наночастиц меди. К тому же наночастицы меди оказывают положительное действие на термостабилизацию полимера, частично на прочностные свойства.

Показаны способы формирования наночастиц меди отдельно от полимера с последующим введением частиц в полимер. Закономерности изменения свойств полимеров имеют неоднозначный характер. Предложены гипотезы, показывающие возможные причины изменения прочностных характеристик получаемых материалов.

Введение

Модифицирование термопластов наночастицами меди представляет большой интерес из-за широкого применения меди в качестве токо- и теплопроводящих включений, антибактериального компонента медицинского назначения [1–5].

Антибактериальный эффект наночастиц меди (в качестве аналога наночастиц серебра) доказан в работах [6–9]. Наиболее выражено антибактериальное действие наночастиц меди дисперсностью 75 нм на различные штаммы. Сложный механизм антибактериального действия детально не изучен. Большинство исследований

придерживаются к механизму действия ионов меди, которые высвобождаются из наночастиц [9–12]. Ионы меди наиболее эффективно выделяются из наночастиц меди. Предложен механизм антибактериального действия ионов меди, заключающийся в нарушении плазматической мембраны бактерий [13, 14]. Поэтому для достижения максимального эффекта необходимо сохранить заданный фракционный состав меди морфологию и кристаллическую структуру на носителе. Наиболее перспективным материалом – носителем наночастиц меди являются полимерные материалы. Совмещение процессов синтеза наночастиц меди и синтеза полимерного материла является сложной технологической задачей, учитывающей особенности химических превращений и взаимного влияния компонентов на свойства конечного материала.

Интерес исследователей к проблемам синтеза материалов с уникальными свойствами побуждает к анализу современных способов синтеза медьсодержащих полимерных материалов.

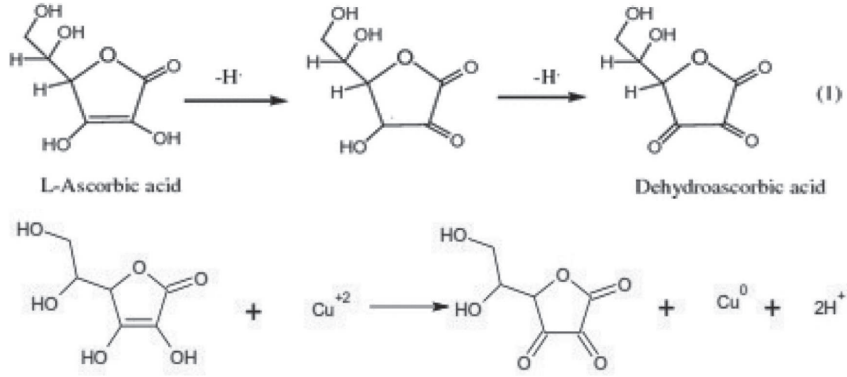
1. Химические методы подготовки меди

1.1. Метод полиол

Метод растворения неорганических предшественников в спиртах заключается в быстром зарождении и медленном росте частиц посредством регулирования температуры [15–20]. Так называемый «метод полиол» («polyolmethod») заключается в растворении в спирте сразу нескольких неорганических предшественников. Спирт действует в качестве хелатообразователя. Для образования таких комплексов (хелатов) требуется определенная температура. Именно образование хелатов благоприятствуют быстрому зарождению и последующему медленному росту частиц металлов. Данный способ позволяет получать наночастицы металлов (или оксидов металлов) с низким распределением размеров и контролируемой морфологией.

В качестве неорганических предшественников наночастиц меди используют ацетат меди $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, хлорид меди $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, сульфат меди $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [4].

Важную роль в качестве восстанавливающего агента соли меди играет избыток аскорбиновой кислоты [21–23] (возможно использование гидроксида натрия [16, 24] или боргидрида натрия [10]), предотвращающий окисление наночастиц меди [25–27]. Антиокислительные свойства аскорбиновой кислоты проявляются благодаря способности присоединять свободные радикалы с помощью электронного пожертвования по донорно-акцепторному механизму:



Первичным показателем изменения ионного состояния меди является цвет системы (табл. 1).

Таблица 1

Показатели цвета системы в зависимости от предшественника и типа восстановителя

Предшественник	Исходный цвет	При действии гидроксида натрия	При действии аскорбиновой кислоты
Ацетат меди	синий	коричневый	темно-коричневый
Хлорид меди	синий	коричневый	бесцветный→ белый→ оранжевый→ темно-коричневый*
Сульфат меди	темно-синий	темно-коричневый	темно-коричневый

* переходные цвета (стабилизация конечного цвета через 12 часов)

От выбора предшественника и восстановителя зависит конечная форма наночастиц меди. При восстановлении гидроксидом натрия наночастицы имеют волокнистую форму, при использовании

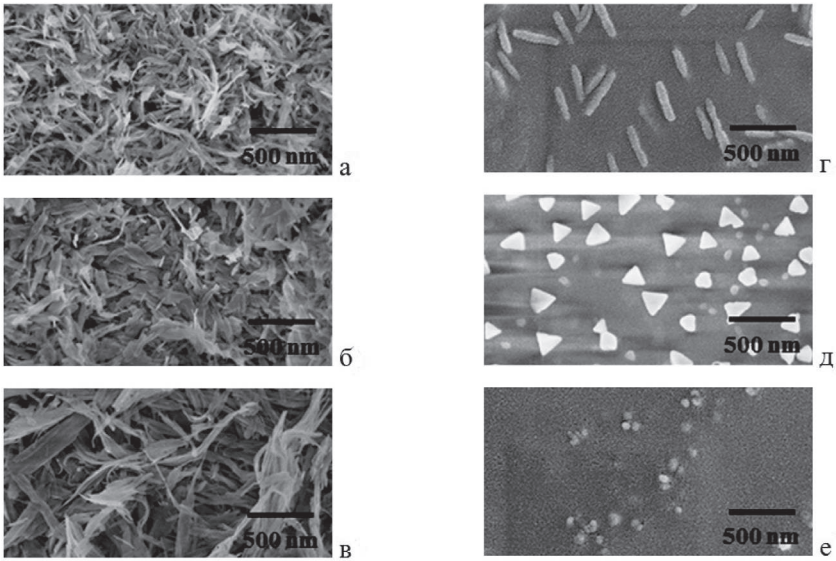


Рис. 1. Микрофотографии наночастиц меди [16], синтезированных восстановлением гидроксидом натрия из: а) ацетата меди; б) хлорида меди; в) сульфата меди; и восстановленного аскорбиновой кислотой из: г) ацетата меди; д) хлорида меди; е) сульфата меди

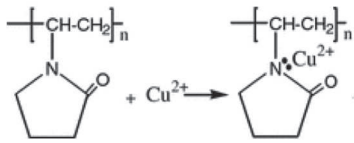
аскорбиновой кислоты получаются стержнеобразные или треугольные частицы (рис. 1) [16].

При использовании восстановителя гидроксида натрия качество меди получается одинаковым независимо от применяемого неорганического предшественника [16, 24]. Сходны как геометрические свойства, так и фазовое состояние меди.

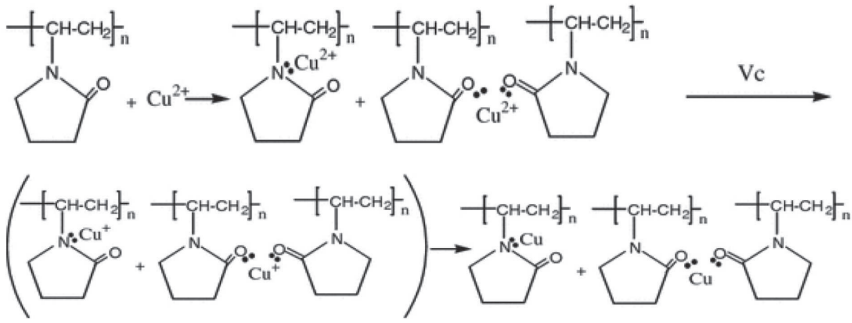
Влияние аскорбиновой кислоты зависит от исходной соли меди, что сказывается на геометрических размерах наночастиц меди и морфологии [21–23, 28].

Диспергирующим агентом (антисвязующим веществом) является поливинилпирролидон (ПВП), стабилизирующий наночастицы меди. Размер и формы наночастиц сильно зависят от концентрации данного агента. ПВП имеет структуру поливинилового скелета с полярными группами кислорода и азота, которые имеют пары сво-

бодных электронов. Именно эти электроны участвуют во взаимодействии с ионами меди, создавая таким образом соединение ПВП-Cu^{+2}:



Согласно [29], комплекс ПВП-Cu^{+2} сводится к ПВП-Cu^{+1}, а затем Cu^{+1} переходит в Cu^{o}:



На практике данные превращения подтверждаются переходами цветов растворов от светло-голубого до желтого и последующего красного (Cu^{o}). Восстанавливающий и диспергирующий агенты раздельно растворяют в этиленгликоле. После их смешения и нагрева к ним добавляют безводный ацетат меди. После воздействия агентов на ионы меди производят разделение меди центрифугированием с последующей промывкой ацетоном и повторным центрифугированием до получения красноватого медного порошка.

Успешные результаты метода полиолов проявляются под действием СВЧ-излучения [25, 30–32]. Волновая энергия применяется для нагрева компонентов при растворении агентов и смешении конечного раствора [33]. В работе [29] доказана возможность снижения мольного соотношения восстанавливающего агента (аскорбиновой кислоты) к ацетату меди с 8 до 5 без снижения качества наночастиц меди.

При использовании восстановителя боргидрида натрия (обычно восстанавливает хлорид меди) для стабилизации дисперсного состояния наночастиц применяют цитрат натрия [10, 34]. Такой стабилизатор позволяет сформировать частицы размером 2–4 нм.

1.2. Метод осаждения

Данным методом получают наночастицы монооксида меди. Стандартные способы синтеза оксида меди (температурное окисление металлической меди, терморазложение гидроксида меди (II) или малахита) не позволяют сформировать частицы наноразмеров. Именно от наноразмеров частиц зависят уникальные свойства получаемого вещества [35–37].

В методе осаждения предшественником меди является ацетат меди (II). Восстановление проводят гидроксидом натрия продолжительным кипячением в присутствии слабой уксусной кислоты. После охлаждения влажный осадок выделяют центрифугированием, промывают водой и этанолом, сушат при 60 °С [24].

Рентгенограммы таких порошков наночастиц оксида меди показывают однородность моноклинной кристаллической системы CuO [24]. По расчетам наибольшее количество кристаллов соответствует размерам 23 нм (рис. 2).

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ показывает отсутствие посторонних элементов в синтезированном монооксиде меди [24].

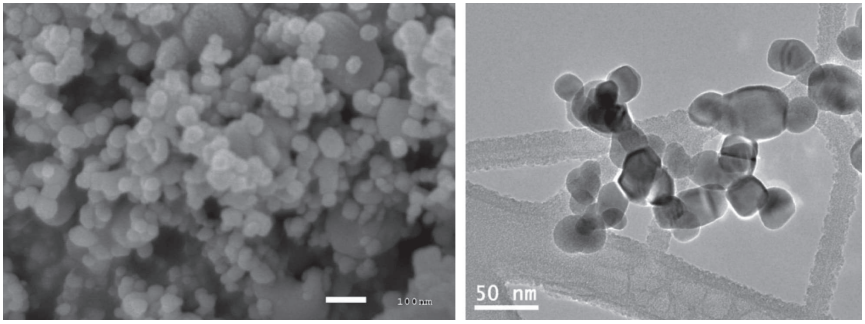


Рис. 2. Микрофотография (СЭМ и ТЭМ) наночастиц оксида меди, полученного методом осаждения [24]

2. Методы распределения наночастиц меди в полимерах

Наночастицы меди распределяют в таких полимерах, как поливинилхлорид [38], полиэтилен [39, 40], полипропилен [41–43], полистирол [44–46]. Важным требованием при синтезе таких композитных материалов является приобретение специфических свойств меди без утраты уже имеющихся свойств полимера (особенно прочностных параметров).

2.1. Смесь резины и пластиката

Для придания антибактериальных свойств материалу достаточно дозировать медь в количестве 1–2 % масс. Однако для реализации токопроводящих свойств наночастиц меди потребуется более высокая концентрация металла. Применение только пластиката ПВХ в качестве носителя ограничит эффективность нанокристаллов меди и скажется на механических параметрах материала. Поэтому рассматривается более сложный вид полимерного материала. Термопластичные эластомеры, полученные из смесей резины и пластиката (или пластмасс), создали очень большой интерес в промышленной отрасли [47, 48]. Наиболее подходящим является бутадиен-акрилонитрильный каучук (БНК) в смеси с ПВХ.

Для достижения токопроводящих свойств достаточный гранулометрический состав наночастиц меди составляет 60–75 нм. Смешение БНК и ПВХ проводят в растворенном состоянии [49]: каучук растворяют в избытке хлороформа, а ПВХ в избытке тетрагидрофурана. Готовые наночастицы меди равномерно распределяют в смеси растворов, который в последующем сливают на ровную поверхность в виде пленки толщиной около 0,4 см и оставляют сушиться при комнатной температуре.

Введение БНК в ПВХ осложнено плохим внедрением каучука в межмолекулярную структуру и плохой межфазной адгезией, что сказывается на снижении прочности материала [49]. Однако эластичные свойства каучука позволяют увеличить относительное удлинение материала ПВХ/БНК при растяжении. Распределение наночастиц меди в ПВХ/БНК композицию влияет на прочностные свойства неравномерно (рис. 3): при малом введении наночастиц меди (до 1 %) наблюдается

снижение прочности при разрыве, увеличение концентрации меди до 3 % упрочняет материал, последующее концентрирование наполнителя значительно снижает прочность материала. Основной причиной снижения прочности материала, по мнению авторов [49], является агломерация наночастиц меди со слабым взаимодействием между наночастицами металла. Такие металлические агломераты становятся центрами разрыва материала при растяжении. Однако данная теория не позволяет подробно понять армирующий эффект наночастиц меди при концентрации 3 %.

Диэлектрическая проницаемость с введением наночастиц меди в ПВХ/БНК увеличивается монотонно с $\varepsilon_г$=40 до $\varepsilon_г$=90 при введении наполнителя от 1 % до 5 %. Положительным эффектом в ПВХ/БНК является наличие C≡N диполей, способствующих поляризации под действием электрического поля и межфазной поляризации [50]. Хорошая электрическая проводимость обеспечивается равномерным распределением наночастиц меди при использовании метода литья раствора.

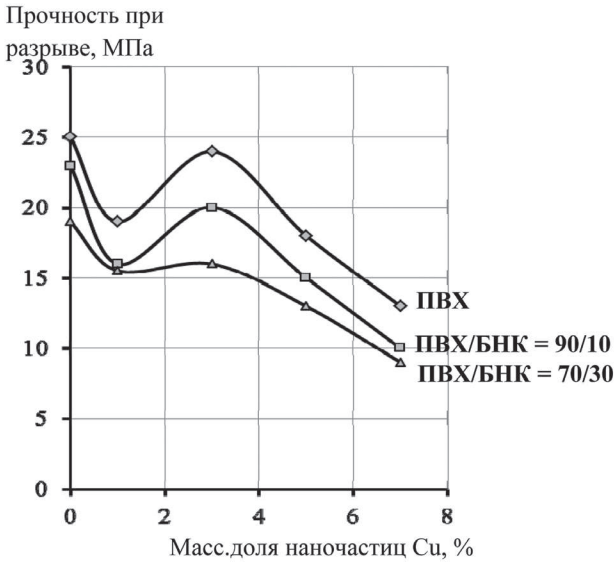


Рис. 3. Прочность при разрыве по ГОСТ 11262 ПВХ и ПВХ/БНК наполненных наночастицами меди

2.2. Смесь полиэтилена и воска

Воск, внедренный в полимерную матрицу полиэтилена, применяется для хранения тепла солнечной энергии; тепловой защиты электронных устройств, пищевых продуктов и изделий медицинского назначения; снижение установленной мощности и теплового комфорта в транспортных средствах [40]. Такие характеристики материала достигаются за счет плавления и кристаллизации воска, в процессе которых происходит накопление или высвобождение большого количества энергии. К таким материалам предъявляются требования малого изменения объема при изменении температуры. Поэтому наиболее оптимальной полимерной матрицей (носителем) является полиэтилен (ПЭ). К тому же ПЭ обладает хорошей совместимостью с воском [40, 51]. Для улучшения теплопроводности в смесь ПЭ/воск внедряют наночастицы меди [40, 52]. На примерах жирных кислот (лауриновой, пальмитиновой) ранее доказано увеличение скорости теплопередачи при добавлении меди в 1,7 раза при плавлении и в 3,8 раза при замораживании [52]. В случаях с полимерами особое влияние при формировании материала оказывает фазовое распределение компонентов. При изучении внедрения воска в полимерную матрицу отмечено, что введение более 40 % масс. воска ведет к недопустимому снижению прочности материала при температурах фазового перехода воска [53–55].

Для обеспечения теплопроводности допустимый размер частиц меди составляет 38 мкм. Методом смешения расплавов достигается равномерное распределение воска и медного порошка во всем объеме расплавленного полиэтилена [40]. Используют ПЭ высокого давления и низкого давления [40, 53]. ПЭ низкого давления используют с молекулярной массой 96000 г/моль) или линейный ПЭ низкого давления с молекулярной массой 191600 г/моль.

Микрофотографии материалов, состоящих из 59 % ПЭ, 40 % воска, 1 % Cu и состоящих из 55 % ПЭ, 40 % воска, 5 % Cu, показывают двухфазную морфологию разреза материала [40]. Равномерное чередование фаз характеризует смешивание ПЭ и воска. Видимые частицы Cu размером около 30 мкм покрыты воском. Тем самым отмечается более высокое сродство Cu к воску. Кристаллизация воска на частицах меди является результатом предпочтительной адсорбции на Cu компонентов с меньшей молекулярной массой (воск –

440 г/моль). Однако влияние на плавление/кристаллизацию воска частицы меди не оказывают. Даже при том, что воск предпочтительнее кристаллизуется на поверхности меди. Температуры плавления ПЭ и воска в составе материала не изменяются с введением частиц меди в материал [40, 53].

Сродство меди к воску позволяет при нагреве/охлаждении материала не только быстрее распределять тепловую энергию, но и направить больше энергии к теплоносителю. Частицы меди к тому же являются термостабилизаторами для ПЭ независимо от вида ПЭ [40]. Медь иммобилизирует (блокирует подвижность) свободных радикалов ПЭ и летучих продуктов деструкции. При этом наблюдается корреляция между массовым остатком ПЭ после выдержки материала при 550 °С и содержанием меди в материале. Данный факт свидетельствует об отсутствии коксовых остатков и хорошем распространении частиц меди в ПЭ/воск [40].

Прочностные характеристики ПЭ/воск материала с частицами меди имеют зависимость от концентрации частиц меди, аналогичную введению меди в ПВХ/БНК. При содержании частиц меди до 1% наблюдается упрочнение материала, последующее концентрирование меди ведет к частичной потере прочности [40]. Как и в случае с ПВХ/БНК, армирующих механизм частиц меди малой концентрации в полимерах остается слабо изученным. Снижение прочности обусловлено образованием частицами металла, покрытых воском, дефектных центров в аморфном фазе полимера.

Теплопроводность материала ПЭ/воск экспоненциально возрастает при концентрировании частиц меди от 1% до 10%. Однако наличие 1% меди в составе ПЭ/воск ведет к падению теплопроводности исходного ПЭ/воск (без содержания меди). По мнению авторов [40], данный факт обусловлен образованием воздушных пустот вблизи частиц меди при их малой концентрации. Концентрирование меди в материале более 10% приведет к недопустимому снижению прочности и целостности материала.

2.3. Полиэтилен

Использование полиэтилена (ПЭ) в качестве носителя антибактериальных наночатиц меди связано с механизмом действия уничтожения вредных бактерий. Выделение ионов меди из наночастиц

зависит от типа стабилизирующего агента и химической природы среды [12, 56, 57]. ПЭ в качестве носителя показал эффектность сохранения антибактериальных свойств [10]. В отличие от ПВХ внедрение металла в межмолекулярную сетку ПЭ производят в процессе полимеризации.

Полимеризацию ведут в присутствии металлоценового катализатора и метилалюмоксана, растворенных в толуоле. В данном растворе перед подачей мономера проводят диспергирование наночастиц меди. Полимеризацию проводят при 60 °С в течение 30 мин при интенсивном перемешивании (500 об./мин) [10]. Используемый металлоценовый катализатор создает условия, когда имеется только один путь (канал) к активному центру полимеризации, что способствует образованию полимеров однородной структуры. В результате получаемый полимер имеет повышенную прочность, жесткость, прозрачность и легкость (линейный ПЭ низкой плотности). Введение металла в полимер при полимеризации накладывает требования к малым размерам наночастиц меди. Наиболее приемлемым являются частицы меди, полученные использованием стабилизатора цитрата натрия. Диаметр меди составляет 2–4 нм (рис. 4).

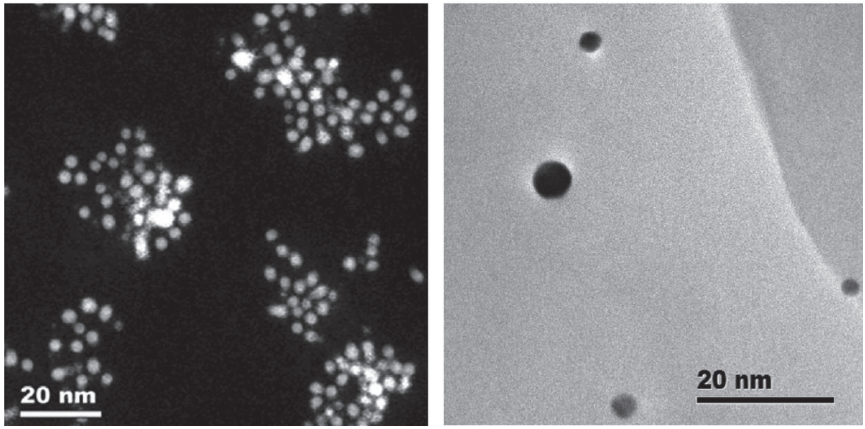


Рис. 4. Просвечивающие микрофотографии стабилизированных наночастиц меди исходных (слева) и внедренных в ПЭ при полимеризации (справа) [10]

Анализ микрофотографий наночастиц меди в ПЭ (рис. 4) показывает дисперцию меди в межмолекулярной полимерной сетке. Благоприятным

фактором является отсутствие полярных областей цитрата натрия, находящегося при полимеризации в качестве стабилизирующей оболочки наночастиц меди [10]. В результате цитрат натрия относительно нейтрален к полимерной матрице. Малый размер наночастиц и равномерное распределение их в полимере (отсутствие агломераций частиц меди) достигается при большом избытке цитрата натрия (в 125 раз больше раствора предшественника – хлорида меди) [10, 58].

Получаемые композиты наночастиц меди в ПЭ имеют антибактериальный эффект при содержании меди не менее 5 %мас. [10]. Лимитирующей стадией в механизме выделения ионов меди является проникновение молекул воды к наночастицам для инициирования выделения ионов Cu^{2+} [56, 57].

2.4. Полипропилен

Для получения полипропилена (ПП) с наночастицами меди применяют метод смешения расплава [59, 60]. Наиболее привлекательные свойства проявляет изотактический ПП: большая степень кристалличности, высокая прочность, твердость и теплостойкость, низкая химическая реакционная способность. Наночастицы меди применяют размером от 10 нм до 60 нм.

Процесс смешения ведут при температуре на 30 °С выше температуры плавления ПП для лучшего перемешивания (около 190 °С). Смешения проводят при умеренном перемешивании (110 об./мин) в течение 10 мин [59, 60]. Во избежание окисления меди процесс ведут в атмосфере азота. После смешения полученную смесь прессуют [59] либо вальцуют [60] и охлаждают полученную пленку.

Использование ПП для внедрения меди имеет схожие корреляции с ПЭ. Так антибактериальные свойства проявляются при концентрации меди только от 5 % масс., рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает распределение меди во всем объеме [42, 60], эффективность проявляют не только поверхностные наночастицы меди [42, 59]. Существенным отличием использования ПП от ПЭ является скорость выделения наночастицами меди активных ионов Cu^{2+}. При использовании ПП максимальный объем выделения ионов Cu^{2+} смещается на более поздний период [43, 59]. Основной причиной такого эффекта является скорость проникновения воды и кислорода (инициаторов выделения ионов Cu^{2+}) к наночастицам меди. По

мнению авторов [59], необходимо учитывать также глубину проникновения наночастиц меди в полимер.

При введении наночастиц меди в ПП температура фазовых переходов полимера изменяется незначительно, а термостабильность возрастает [60]. Такие же зависимости наблюдались при введении наночастиц меди в ПЭ/воск.

Механические свойства такого композиционного материала показали описанный ранее эффект: при концентрации наночастиц меди до 1 % масс. наблюдается упрочнение материала, последующее концентрирование ведет к потере прочности. По мнению авторов [61], свойства полимерной матрицы не изменяется с включением частиц. Наночастицы могут изменять механические свойства только тех полимерных молекул, которые находятся непосредственно рядом с частицами. Однако при малых концентрациях данный факт не имеет существенного значения.

2.5. Полистирол

В отличие от ПП в качестве носителя наночастиц применяют полистирол (ПС) синдиотактический, скорость кристаллизации которого значительно выше изотактического ПС (рис. 5). Температура плавления синдиотактического ПС составляет 270 °С. При такой температуре и выше начинается деструкция полимера, что осложняет технологическую обработку полимера. Первоначально внедрение наночастиц металлов в ПС производили для термостабилизации полимера [62–64]. Широкое применение ПС для упаковок пищевых продуктов привело к изучению антибактериального эффекта наночастиц меди, внедренных в ПС [45, 65].

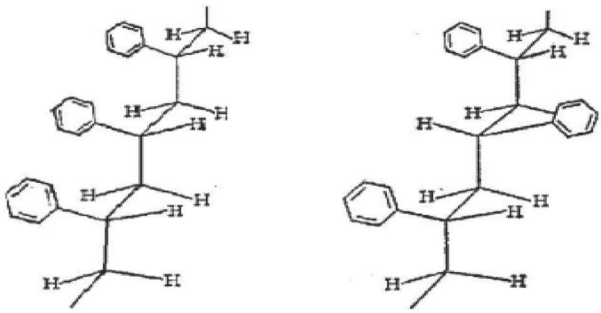


Рис. 5. Формула изотактического ПС (слева) с расположением бензольных колец по одну сторону и синдиотактического ПС (справа) с чередующимися слева и справа бензольными кольцами

Технологически более простым методом является смешения 3% масс. наночастиц меди с расплавленным ПС. Смешение проводят в течение 3 часов при температуре 270 °С и перемешивании (30 об./мин) [65]. Получаемый расплав затвердевает при охлаждении, поэтому проводят измельчение получаемого полимерного материала. В технологиях смешения применяются более крупные наночастицы меди диаметром до 150 нм.

При используемых в работе [65] концентрациях наночастиц меди наблюдается упрочнение ПС на 5%. Несмотря на относительно крупные размеры частиц меди анализы микрофотографий [65] показывают равномерное распределение меди в полимере без образования агломераций.

Наличие наночастиц меди влияет на температуры фазового перехода ПС неоднозначно: температура плавления остается неизменной, а температура кристаллизации смещается к более высоким температурам.

Внедрение наночастиц меди проводят в более сложных условиях при полимеризации стирола [45]. Для этого наночастицы меди диспергируют в сверхкритическом диоксиде углерода при 70 °С и давлении 20,68 МПа и там же ведут полимеризацию мономера. При этом наблюдается равномерное распределение наночастиц меди в полимере и высокие антибактериальные свойства. Технология требует поддержания высокого давления в реакторе, но характеризуется низкотоксичными и недорогими вспомогательными компонентами (сверхкритический диоксид углерода) [66].

Заключение

Несмотря на общую задачу (введение наночастиц меди в полимер), технологии синтеза композиционного материла различны и значительно зависят от вида полимерного материала. Показанные современные мировые технологии синтеза медьсодержащих полимеров имеют успешные результаты и открывают широкие перспективы внедрения [67–70].

Литература

1. *Park B.K., Kim D., Jeong S., Moon J., Kim J.S.* Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing // Thin Solid Films. – 2007. – V. 15. – P. 7706–7711.

2. *Choi Y., Lee C., Hwang Y., Park M., Lee J., Choi C*. Tribological behavior of copper nanoparticles as additives in oil // Curr. Appl. Phy. – 2009. – V. 9. – P. 124–127.

3. *Gurav P, Naik S.S., Ansari K., Srinath S., Kishore K.A., Setty Y.P*. Stable colloidal copper nanoparticles for a nano fluid: Production and application // Colloids Surf. A. – 2014. – V. 441. – P. 589–597.

4. *Bogdanović U., Lazić V., Vodnik V., Budimir M., Marković Z., Dimitrijević S.* Copper nanoparticles with high antimicrobial activity // Mater. Lett. – 2014. – V. 128. – P. 75–78.

5. *El-Trass A., Elshamy H., El-Mehasseb I., El-Kemary M*. CuO nanoparticles: Synthesis, characterization, optical properties and interaction with amino acids // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – № 7. – P. 2997–3001.

6. *Yoon K., Byeon J., Park J., Hwang J.* Susceptibility constants of Escherichia coli and Bacillus subtilis to silver and copper nanoparticles // SCI Total Environ. – 2007. – V. 373. – P. 572–575.

7. *Cioffi N., Torsi L., Ditaranto N., Tantillo G., Ghibelli L., Sabbatini L*. Copper Nanoparticle/Polymer Composites with Antifungal and Bacteriostatic Properties // Chemical Mater. – 2005. – V. 17. – P. 5255–5262.

8. *Ojas M., Bhagat M., Gopalakrishnan C., Arunachalam K.D. J.* Ultrafine dispersed CuO nanoparticles and their antibacterial activity // Exp. Nanosci. – 2008. – V. 3, iss. 3. – P. 185–193.

9. *Munoz-Bonilla A., Cerrada M.L., Fernadez-Garcia M.* Polymeric materials with antimicrobial activity. Madrid: Royal Society of Chemistry. – London: Royal Society of Chemistry, 2013. – 432 p.

10. *Tamayo L.A., Zapata P.A., Vejar N.D., Azócar M.I., Gulppi M.A., Zhouc X., Thompsonc G.E., Rabagliati F.M., Páez M.A.* Release of silver and copper nanoparticles from polyethylene nanocomposites and their penetration into Listeria monocytogenes // Mater. Sci. Eng. – 2014.– V. 40. – P. 24–31.

11. *Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., OU-Yang Y.S., Chen Y.B.* Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli // Appl. Microbiol. Biotechnol. – 2010. – V. 85. – P. 1115–1122.

12. *Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J.* Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications // Nat. Rev. Microbiol. – 2013. – V. 11. – P. 371–376.

13. *Xiu Z.M., Ma J., Álvarez P.J.J.* Differential effect of common ligands and molecular oxygen on antimicrobial activity of silver nanoparticles versus silver ions // Environ. Sci. Technol. – 2011. – V. 45. – P. 9003–9008.

14. *Gunawan C., Teoh W.Y., Marquis C.P., Amal R*. Cytotoxic origin of copper(II) oxide nanoparticles: comparative studies with micron-sized particles, leachate, and metal salts // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – P. 7214–7225.

15. *Brayner R., Fievet F., Coradin T*. Nanomaterials: A Danger or a Promise? A Chemical and Biological Perspective. – London: Springer-Verlag London, 2013. – 400 p.

16. *Shankar H., Rhim J.W.* Effect of copper salts and reducing agents on characteristics and antimicrobial activity of copper nanoparticles // Materials Letters. – 2014. – V. 307, iss. 132. – P. 307–311.

17. *Kole M., Dey T.K.* Thermal performance of screen mesh wick heat pipes using water-based copper nanofluids // Appl. Therm. Eng. – 2013. – V. 50. – P. 763–770

18. *Wei X., Zhu H., Kong T., Wanga L.* Synthesis and thermal conductivity of Cu_2O nanofluids // Int. J. Heat Mass Transfer. – 2009. – V. 52. – P. 4371–4374

19. *Park B. K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J. S.* Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 311. – P. 417–424.

20. *Дюмаева И.В., Егоров Н.А., Рекута Ш.Ф., Мовсумзаде Э.М.* Синтез циклических нитрилов и их координированных d-элементами производных // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52. – № 10. – С. 106–107.

21. *Xiong J., Wang Y., Xue Q., Wu X*. Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid // GreenChem. – 2011. – V. 13. – P. 900–904.

22. *Bicer M., Sisman I.* Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution // Powder Technol. – 2010. – V. 198. – P. 279–284.

23. *Das G., Kalita R.D., Gogoi P., Buragohain A.K., Karak N.* Antibacterial activities of copper nanoparticle-decorated organically modified montmorillonite/epoxy nanocomposites // Appl. Clay. Sci. – 2014.– V. 90. – P. 18–26.

24. *Ahamed M., Alhadlaq H.A., Khan M.A.M., Karuppiah P., Al-Dhabi N.A.* Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Activity of Copper Oxide Nanoparticles // J. Nanomat. – 2014. – V. 2014. – P. 17–20

25. *Kawasaki H., Kosaka Y., Myoujin Y.* Microwave-assisted polyol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents// Chem. Commun. – 2011. – V. 47. – P. 7740–7742.

26. *Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Мовсумзаде Э.М.* Катализаторы окисления в условиях дегидрирования метилбутенов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2014. – № 2. – С. 22–24.

27. *Каримов Э.Х., Касьянова Л.З., Мовсумзаде Э.М., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Ялалов М.Р.* Совмещение процессов окисления и дегидрирования изоамиленов в производстве изопрена на железокалиевом катализаторе // Теоретические основы химической технологии. – 2016. – Т. 50. – № 1. – С.95–99.

28. *Полетаева О.Ю., Колчина Г.Ю., Александрова А.Ю., Мовсумзаде Э.М., Мухаметзянов И.З.* Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58, № 6. – С. 3–6.

29. *Guzmana A., Arroyoa J., Verdea L., Rengifo J.* Synthesis and Characterization of Copper Nanoparticles/Polyvinyl Chloride (Cu NPs/PVC) Nanocomposites // Procedia Materials Science. – 2015. – V. 9. – P. 298–304.

30. *Nishioka M., Miyakawa M., Daino Y., Kataoka H., Koda H., Sato K., Suzuki T. M.* Continuous synthesis of monodispersed silver nanoparticles using a homogeneous heating microwave reactor system // Ind. Eng. Chem. Res. – 2013. – V. 52. – P. 4683–4687.

31. *Nikkam N., Ghanbarpour M., Saleemi M., Haghighi E.B., Khodabandeh R., Muhammeda M., Palm B., Toprak M.S.* Experimental investigation on thermo-physical properties of copper/diethylene glycol

nanofluids fabricated via microwave-assisted route // Applied Thermal Engineering. – 2014. – V. 65. – P. 158–165.

32. *Valodkar M., Modi S., Pal A., Thakore S.* Synthesis and anti-bacterical activity of Cu, Ag and Cu-Ag alloy nanopartycles: a green approach // Materials Research Bulletin. – 2011. – V. 46. – P. 384–389.

33. *Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р*. Исследование процесса сушки алюмохромового катализатора в электромагнитном поле СВЧ диапазона // Нефтегазовое дело. – 2013. – № 4. – С. 291–301.

34. *Тепанов А.А*. Адсорбционная иммобилизация наночастиц серебра: закономерности и применение в химическом анализе: дис. … канд. хим. наук. – 2015. – 141 с.

35. *Azam A., Ahmed A.S., Oves M., Khan M.S., Memic A*. Size-dependent antimicrobial properties of CuO nanoparticles against Gram-positive and -negative bacterial strains // Int. J. Nanomed. – 2012. – V. 7. – P. 3527–3535.

36. *Jung J., Kim T., Song M.. Kim Y.-H., Yoo K*. Optical properties of self-assembled Cu2OCu2O nanocrystals embedded in a polyimide layer // J. Appl. Phys. – 2007. – V. 101, iss. 9. – P. 111–113.

37. *Salavati-Niasari M., Davar F.* Synthesis of Copper and Copper (I) Oxide Nanoparticles by Thermal Decomposition of a New Precursor // Mater. Lett. – 2009. – V. 63, iss. 3–4. – P. 441–443.

38. *Becerra A., Rodriguez S., Duaz J., Riffo C.* Preparation of poly(vinyl chloride)/copper nanocomposite films with reduced bacterial adhesion // Performance Polymers. – 2013. – V. 25. – P. 51–60.

39. *Molefi J., Luyt A., Krupa I*. Comparison of the influence of Cu micro- and nano-particles on the thermal properties of polyethylene/Cu composites // Express Polymer Letters. – 2010. – V. 3. – P. 639–664.

40. *Molefi J.A., Luyt A.S., Krupa I*. Investigation of thermally conducting phase change materials based on polyethylene/wax blends filled with copper particles // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – V. 116. – P. 1766–1774.

41. *Fages E., Pascual J., Fenollar O., García-Sanoguera D., Balart R*. Study of antibacterial properties of polypropylene filled with surfactantcoated silver nanoparticles // Polym. Eng. Sci. – 2011. – V. 51, iss. 4. – P. 804–811.

42. *Palza H., Gutierrez S., Delgado K*. Toward tailor-made biocide materials based on poly(propylene)/copper nanoparticles // Macromol. Rapid Comm. – 2010. – V. 31. – P. 563–567.

43. *Delgado K., Quijada R., Palma R., Palza H.* Polypropylene with embedded copper metal or copper oxide nanoparticles as a novel plastic antimicrobial agent // Letters Applied Microbiology. – 2011. – V. 53. – P. 50–54.

44. *Konghu T., Cailin L., Haijun Y., Xianyan R.* In situ synthesis of copper nanoparticles/polystyrene composite // Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. – 2012. – V. 397. – P. 12–15.

45. *Kamrupi I.R., Dolui S.K.* Synthesis of copper–polystyrene nanocomposite particles using water in supercritical carbon dioxide medium and its antimicrobial activity // J. Appl. Polym. Sci. – 2011.– V. 120. – P. 1027–1033.

46. *Makhmutova R.I., Vakulin I.V., Talipov R.F., Chuvashov D.A., Movsumzade E.M.* A study of cobalt and nickel complexes formation with aromatic schiff's bases // Computational and Theoretical Chemistry. – 2007. – Т. 819. – № 1–3. – С. 21–25.

47. *Abu-Abdeen M., Elamer I.* Mechanical and swelling properties of thermoplastic elastomer blends // Mater. Design. – 2010. – V. 31. – P. 808.

48. *Gheno S.M., Passador F.R., Pessan L.A.* Investigation of the phase morphology of dynamically vulcanized PVC/NBR blends using atomic force microscopy // J. App. Polym. Sci. – 2010.– V. 117, iss. 6. – P. 3211–3219

49. *Ward A.A., Khalaf A.I., Ismail M.N., Tawfik S.Y., Mansour S.H.* Graphite and Copper Nano-particles in PVC/NBR Composites // Kautschuk Gummi Kunststoffe (KGK). – 2013. – V. 1–2. – P. 36–45

50. *Khalf A.I., Ward A.A.* Use of rice husks as potential filler in styrene butadiene rubber/linear low density polyethylene blends in the presence of maleic anhydride // Mater. Design. – 2010. – V. 31, iss. 5. – P. 2414–2421

51. *Akishino J.K., Cerqueira D.P., Silva G.C., Swinka-Filho V., Munaro M.* Morphological and thermal evaluation of blends of polyethylene wax and paraffin // Thermochimica Acta. – 2016. – V. 626. – P. 9–12.

52. *Mazman M., Cabeza L.F., Mehling H., Paksoy H.O., Evliya H.* Heat transfer enhancement of fatty acids when used as PCMs in thermal energy storage // Int. J. Energ. Res. – 2008.– V. 32. – P. 135–143.

53. *Molefi J.A., Luyt A.S, Krupa I.* Comparison of LDPE, LLDPE and HDPE as matrices for phase change materials based on a soft Fischer–Tropsch paraffin wax // Thermochimica Acta. – 2010. – V. 500, iss. 1–2. – P. 88–92.

54. *Krupa I., Miková G., Luyt A.S.* Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends // Europ. Polym. J. – 2007. – V. 43. – № 11. – P. 4695–4705.

55. *Krupa I. Miková G., Luyt A.S.* Polypropylene as a potential matrix for the creation of shape stabilized phase change materials // Eur. Polym. J. – 2007.– V. 43. – № 3. – P. 895–907.

56. *Rispoli F., Angelov A., Badia D., Kumar A., Seal S., Shah V.* Understanding the toxicity of aggregated zero valent copper nanoparticles against Escherichia coli // J. Hazard. Mater. – 2010. – V. 180. – P. 212–216.

57. *Fabrega J., Fawcett S.R., Renshaw J.C., Lead J.R.* Silver Nanoparticle Impact on Bacterial Growth: Effect of pH, Concentration, and Organic Matter // Environ. Sci. Technol. – 2009. – V. 43. – P. 9004–9009.

58. *Maketon W., Ogden K.L.* Synergistic effects of citric acid and polyethyleneimine to remove copper from aqueous solutions // Chemosphere. – 2009. – V. 75, iss. 2. – P. 206–211.

59. *Palza H., Quijada R., Delgado K.* Antimicrobial polymer composites with copper micro- and nanoparticles: Effect of particle size and polymer matrix // J. Bioact. Compat.Polym. – 2015. – V. 30. – P. 366–380.

60. *España-Sánchez B.L., Rodríguez-González J.A., González-Morones P., Neira-Velázquez M.G.* Nanocompuestos de polipropileno con nanopartículas de cobre: preparación, activación superficial por plasma y actividad antibacteriana // Acta Universitaria. – 2014. – V. 24– P. 13–24.

61. *Palza H., Vergara R., Zapata P.* Composites of polypropylene melt blended with synthesized silica nanoparticles // Composites Sci. Technol. – 2011. – V. 71. – P 535–540.

62. *Zinck P., Bonnet F., Mortreux A., Visseaux M.* Functionalization of Syndiotactic Polystyrene // Prog. Polym.Sci. – 2009.– V. 34. – P. 369–392.

63. *Chrissafis K., Bikiaris D.* Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers// Thermochimica Acta. – 2011. – V. 523, iss. 1–2. – P. 1–24.

64. *Bikiaris D.* Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: An overview on thermal decomposition of polycondensation polymers// Thermochimica Acta. – 2011. – V. 523, iss. 1–2. – P. 25–45.

65. *Chrissafisa K., Pavlidoua E., Gkogkoua D., Bikiaris D*. Effect of Cu-nanofibers and Ag-nanoparticles on syndiotactic polystyrene thermal stability and on its decomposition mechanism // Thermochimica Acta. – 2013. – V. 561. – P. 26–35.

66. *Никитин Л.Н., Галлямов М.О., Саид-Галиев Э.Е., Хохлов А.Р., Бузник В.М.* Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об. им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 3. – С. 56–65.

67. *Каримов Э.Х., Даминев Р.Р*. Развитие многообразия мономеров // История и педагогика естествознания. – 2013. – № 1. – С. 8–19.

68. *Каримов Э.Х., Даминев Р.Р.* Развитие полимеров: от гевеи к макромолекуле // История и педагогика естествознания. – 2012. – № 4. – С. 18–26.

69. *Полетаева О.Ю. Мухаметзянов И.З., Илолов А., Латыпова Д.Ж., Бородин А.В., Каримов Э.Х., Мовсумзаде Э.М*. Основные направления повышения производства топлива из углеводородного сырья // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2015. – № 2. – С. 3–10.

70. *Шайдаков В.В., Урманчеев С.Ф., Полетаева О.Ю., Балапанов Д.М., Мусаев М.В., Шайдаков Е.В.* Коагуляция механических примесей в потоке жидкости // Нефтепромысловое дело. – 2009. – № 9. – С. 53–55.

ПРИМЕНЕНИЕ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ МОНОМЕРОВ

Р. Р. Даминев, О. Х. Каримов, Л. З. Касьянова, Э. Х. Каримов
Филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Стерлитамаке

Введение

Одними из важнейших мономеров для каучуков являются бутадиен и изопрен, производство которых осуществляется в отечественной промышленности в крупнотоннажном масштабе. Так, например, изопрена в России производится около 430 тыс. т в год [1].

В мире разработаны многочисленные способы производства мономеров-диолефинов, однако в нашей стране их получают преимущественно двухстадийным дегидрированием низших парафинов (ОАО «Синтез-Каучук» г. Стерлитамак, ОАО «Нижнекамскнефтехим»).

Технологии получения бутадиена и изопрена данным методом технологически схожи. На первой стадии осуществляется дегидрирование соответствующего парафина – бутана (при температуре 560–580 ºС) или изопентана (при температуре 530–560 ºС), на установках с циркулирующим микросферическим алюмохромовым катализатором. На второй стадии дегидрируют бутены или метилбутены в реакторах с неподвижным слоем катализатора и подводом тепла за счет разбавления сырья водяным паром при температуре 580–650 ºС.

Изопрен также получают конденсацией изобутилена и формальдегида (ОАО «Нижнекамскнефтехим»). Одностадийный метод заключается во взаимодействии изобутилена с формальдегидом с образованием фракций диоксанов-1,3, которые затем в жидкой фазе взаимодействуют с триметилкарбинолом с образованием изопрена. Процесс протекает при температуре 160 ºС.

Учитывая многотоннажность данных производств и их высокую энергоемкость, повышение эффективности и экологической безопасности таких процессов являются актуальнейшей задачей.

Перспективным направлением является использование физических методов воздействия. Среди таких методов можно назвать использование электромагнитного излучения сверхвысокочастостного (СВЧ) диапазона (микроволнового излучения).

Вопросы применения СВЧ-излучения в различных отраслях химической промышленности давно изучены и известны, например, в работах [2–10] подробно рассмотрены примеры осуществления каталитических нефтехимических процессов под действием микроволнового излучения. Однако использование СВЧ-излучения в катализе, и в частности в каталитическом дегидрировании углеводородов, возможно не только в направлении интенсификации самой химической реакции путем замены способа подвода энергии (воздействием микроволнами на катализатор и реакционную среду). Второе направление исследований связано с приготовлением, подготовкой и предварительной активацией катализаторов микроволновым излучением для дальнейшего использования в традиционных реакторах, где подвод тепла осуществляется термическим способом [11].

В данной главе приводим последние результаты исследований, выполненных по двум указанным направлениям применения микроволнового излучения в производстве мономеров на различных этапах технологического цикла, включая синтез каталитических систем для данных процессов.

1. Микроволновый синтез промышленных процессов

1.1. Дегидрирование углеводородов

Дегидрирование олефинов в диолефины является эндотермической реакцией, в связи с чем представляет особый интерес использование альтернативного способа подвода энергии в реакционную зону.

Процессы гидрирования и дегидрирования обычно происходят с участием неполярных молекул углеводородов. В отличие от конверсии полярных органических молекул, превращение неполярных углеводородных соединений в реакциях гидрирования или дегидрирования не может получить преимуществ дипольной поляризации,

которая наиболее часто реализуема в органическом синтезе под воздействием микроволнового излучения. Углеводороды – не полярные соединения, поэтому они не поглощают энергию электромагнитного излучения. Единственным способом использования преимуществ микроволновой активации является применение катализаторов, способных поглощать электромагнитную энергию и, таким образом, повышать производительность в условиях микроволнового воздействия [11].

Для проведения химической реакции под действием электромагнитного поля необходимо подобрать катализатор или носитель для него, наиболее эффективно поглощающий микроволновое излучение. Среди ряда оксидов металлов, входящих в состав многих промышленных катализаторов, активно взаимодействуют с микроволновым излучением следующие: Fe_3O_4, CuCl, NiO, $ZnCl_2$, CuO, MnO_2, V_2O_5, WO_3 [11].

В качестве исследуемой нами реакции изучалось газофазное дегидрирование бутенов на гетерогенном железооксидном катализаторе, протекающее по следующей суммарной реакции:

$$C_4H_8 \leftrightarrow C_4H_6+H_2$$

Из промышленных катализаторов, наиболее эффективно трансформирующих энергию СВЧ-излучения в тепловую и обладающих высокими выходами при дегидрировании бутенов, являются ИМ-2204 и К-16у (табл. 1).

Таблица 1

Сравнительная характеристика катализаторов

Катализаторы	К-16у	К-24и	ПУ	НК	ИМ-2204
Скорость нагрева в СВЧ-поле, °С/с	2,3	1,87	1,83	1,55	1,5
Выход бутадиена, % масс.	35	21	12	10	36

Выделение тепла веществом катализатора осуществляется вследствие его поляризации. Наибольшая скорость нагрева у катализатора К-16у, который представляет собой смесь полярных оксидов. Таким образом, проведение реакции дегидрирования бутенов с получением бутадиена-1,3 в микроволновом поле следует проводить на промышленном катализаторе К-16у, имеющем высокую скорость

нагрева. Это позволит сократить время выхода процесса на рабочий режим и снизить энергозатраты.

Дегидрирование бутенов на промышленном катализаторе К-16у изучали под действием высокочастотного электромагнитного излучения частотой 2450 МГц. Установлено, что наиболее оптимальным условием проведения процесса является температура 600 ºС и разбавление бутена азотом в объемном соотношении 1:10. Таким образом, при проведении реакции в микроволновом поле температура снижается на 70 ºС.

Было установлено [3], что выход бутадиена при наиболее благоприятных условиях проведения процесса под действием микроволнового излучения составляет 24,7 % масс., что соизмеримо с промышленным уровнем (теплоноситель – водяной пар), где выход бутадиена составляет 20–25 % масс.

Одной из гипотез, объясняющих влияние СВЧ-излучения на катализ, является представление о наличии на поверхности катализатора «горячих точек» – мест локальных перегревов, вызванных неоднородностью кристаллической структуры гетерогенного катализатора и по-разному поглощающих электромагнитное излучение. Авторы ряда работ [12], проводивших каталитические реакции под действием СВЧ-излучения, приходят к другому выводу, что положительное влияние на катализ электромагнитного излучения обусловлено снижением энергии активации реакции.

Однако, применимо к реакциям дегидрирования углеводородов на гетерогенных катализаторах вклад наличия локальных перегревов доказывается рядом исследований последних лет. Так, в работе [13] на примере реакции дегидрирования этилбензола изучалось влияние неравномерных температурных распределений, создаваемых микроволновым излучением в слое стационарного катализатора, на повышение скорости реакции. Измеренная скорость реакции дегидрирования этилбензола оказалась выше на 36 %, чем ожидаемая в результате математического моделирования. Авторы предполагают, что это связано не только с неравномерным распределением температуры в слое катализатора, но и с наличием локальных перегревов в зерне катализатора.

Характерной особенностью процесса проведения дегидрирования под действием СВЧ-излучения является использование для снижения парциального давления углеводородов в качестве разбавителя инертного газа (азота) вместо водяного пара. Молекулы азота

обладают большей способностью проникать в поры катализатора, поскольку их размеры меньше размеров молекул воды. При использовании азота затрачивается меньше энергии на нагрев разбавителя и соответственно меньше энергии удаляется из реакционной зоны, так как молярная теплоемкость азота в 1,7 раза меньше теплоемкости водяного пара [14]. Это дополнительный фактор снижения энергозатрат на осуществление синтеза.

Использование инертного газа в качестве разбавителя приводит к упрощению технологической схемы (рис. 1), поскольку из технологической линии производства бутадиена исключаются пароперегревательные печи, так как роль энергоносителя выполняет электромагнитное излучение СВЧ диапазона, трансформируясь в веществе катализатора в тепловую энергию, необходимую для проведения реакции.

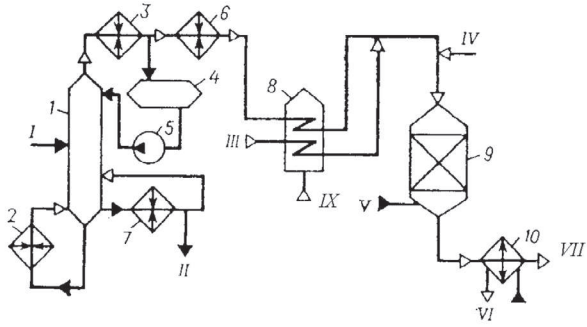
В предлагаемой усовершенствованной технологии дегидрирования в СВЧ-поле без использования водяного пара, выполнявшего функции как разбавителя, так и теплоносителя, роль разбавителя играет инертный газ азот. В результате полностью устраняется загрязнение атмосферы вредными продуктами сгорания топлива, используемого в пароперегревательных печах для конвективного нагрева водяного пара и сырья, а вода будет использоваться только в закрытом контуре для поглощения остаточного излучения после катализаторного слоя и, возможно, для «закалки» контактного газа перед котлом-утилизатором.

В результате реакций, которые протекают в СВЧ-поле, образуется реакционный газ того же углеводородного состава, но без водяного пара. Эта смесь газов после реактора с целью извлечения бутадиена требует переработки уже по другой схеме. В частности, нет необходимости в утилизаторах тепла большой производительности, т.к. теплосодержание углеводородно-азотной смеси будет гораздо ниже.

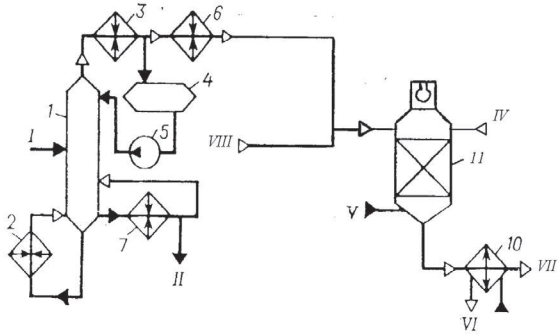
1.2. Гидрирование, изомеризация и олигомеризация углеводородов

Изомеризация углеводородов – широко используемый в промышленности процесс, зачастую являющийся важным начальным этапом стадийных синтезов. В присутствии гетерогенных катализаторов протекают все возможные реакции изомеризации бутенов: миграция двойной связи, цис-транс-изомеризация.

Поскольку при получении мономеров для синтетических каучуков, в частности бутадиенового и изопренового, используются и процессы изомеризации на твердом катализаторе в газовой фазе, то изучение реакции изомеризации представляет большой практический интерес.



а) Традиционная схема получения бутадиена дегидрированием бутенов



б) Схема получения бутадиена с использованием СВЧ-реактора

Рис. 1. Схема дегидрирования бутенов в бутадиен: 1 – ректификационная колонна; 2 – кипятильник; 3 – дефлегматор; 4 – емкость; 5 – насос; 6 – перегреватель; 7 – испаритель; 8 – трубчатая печь; 9 – реактор; 10 – котел-утилизатор; 11 – СВЧ-реактор; I – бутеновая фракция; II – тяжелые углеводороды; III – водяной пар; IV – воздух на регенерацию; V – паровой конденсат на закалку; VI – вторичный пар; VII – контактный газ; VIII – азот; IX – топливный газ

На катализаторе дегидрирования протекает и реакция изомеризации α-C_4H_8 в β-C_4H_8. Результаты исследования реакции на катализаторе К-16у под действием микроволнового излучения показали, что данный процесс осуществим [3].

Другой промышленно реализованной реакцией является гидрирование углеводородов. В процессе получения мономеров, например, среди прочих осуществляется реакция гидрирования пиперилена. Было установлено, что активность катализатора «никель на кизельгуре» в реакции гидрирования пиперилена под действием СВЧ-излучения остается такой же, как и в случае осуществления реакции при тех же условиях без воздействия электромагнитным полем [15, 16].

Другой промышленный процесс – олигомеризацию олефинов – проводили под действием СВЧ-излучения на цеолите БАК-70. Как показали исследования [17], выход целевого продукта – олигомеризата, при использовании СВЧ-излучения ниже, чем при традиционном способе, вследствие изменения некоторых основных параметров катализатора. Но к преимуществам олигомеризации в условиях микроволнового воздействия можно отнести повышение селективности катализатора (на 5,5%), а также низкое содержание в продуктах реакции ароматических углеводородов (на 68%).

1.3. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида

Возможно проведение одностадийного синтеза изопрена из формальдегида и изобутилена (или изобутилового спирта) в объеме одной реакционной системы под действием электромагнитного излучения [18].

Лучшие результаты получены при проведении процесса на катионите КУ-2 Ишимбайского катализаторного завода. Наиболее эффективная температура проведения процесса под действием микроволнового излучения 90 ºС. Выход изопрена составил порядка 70 % масс. Катализатор КУ-2 показал достаточную термостабильность и после 12-часового цикла контактирования, при этом стабилизация активности и селективности наблюдается после 4-часового контактирования [19, 20].

2. Приготовление катализаторов с использованием микроволнового излучения

2.1. Алюмохромовый катализатор дегидрирования парафиновых углеводородов

Процесс термического дегидрирования низших парафиновых углеводородов ведут исключительно в присутствии катализатора. Это обусловлено протеканием при высоких температурах побочных реакций, например, крекинга.

В качестве промышленных катализаторов для дегидрирования бутана и изопентана используются металлоксидные катализаторы, среди которых наибольшее распространение получили алюмохромовые катализаторы, промотированные окисями щелочных металлов. Данные микросферические катализаторы представляют собой оксиды хрома (III), закрепленные на поверхности алюмооксидного носителя.

Использование микроволновой энергии в приготовлении каталитических систем, в частности металлоксидных катализаторов, позволяет в некоторых случаях не только интенсифицировать процесс нанесения активных компонентов, но и получать высокодисперсные системы [21, 22], что применимо к пропиточным алюмохромовым катализаторам дегидрирования способствует повышению их каталитических и технологических свойств.

Изучались возможности применения электромагнитного излучения СВЧ диапазона для повышения эффективности пропиточных алюмохромовых катализаторов на различных стадиях его приготовления. Цикл приготовления катализатора дегидрирования низших парафинов пропиточным способом включает следующие стадии: приготовление пропиточного раствора; пропитка алюмооксидного носителя; сушка катализатора; активация катализатора.

Установлено, что осуществление стадии пропитки и сушки катализатора под действием микроволнового излучения (при частоте 2450 МГц, мощности 900 Вт) интенсифицирует процессы без снижения качественных изменений параметров катализатора, однако воздействие электромагнитного поля позволяет получить более стабильный и эффективный катализатор [23].

По результатам экспресс-методики по определению стабильности катализаторов, высушенный в СВЧ-поле алюмохромовый катализатор на 11 % стабильнее катализатора, приготовленного по традиционной технологии [24].

Использование СВЧ-излучения при пропитке катализатора увеличивает выход целевых продуктов на 4,3 %. Длительность воздействия микроволнового излучения на стадии нанесения активных компонентов катализатора способствует увеличению селективности процесса дегидрирования (с 65,2 до 69,0 %) за счет подавления центров изомеризации.

Высокая активность катализатора позволяет снизить температуру дегидрирования для уменьшения образования легких углеводородов. Температурный режим процесса дегидрирования влияет на интенсивность образования продуктов крекинга и, как следствие, на степень закоксованности катализатора [25]. Приемлемой температурой дегидрирования изопентана на катализаторе, приготовленном пропиткой в СВЧ-поле, является 540 °С. Такой температурный режим позволяет поддерживать скорость реакции дегидрирования изопентана, обеспечивающей активность процесса 39,0 % и одновременно значительно снизить побочные реакции до уровня селективности процесса 70,4 %.

Повышение каталитических свойств, вероятно, обусловлено специфичностью микроволнового поля, воздействие которого вносит вклад в интенсификацию диффузионных процессов на поверхности носителя, способствуя равномерному распределению и лучшему закреплению активной фазы.

Другим возможным способом повышения селективности серии пропитанных в СВЧ-поле катализаторов с высокими показателями активности процесса является торможение реакций изомеризации посредством смещения равновесия в сторону образования изопентана. Установлено, что при увеличении содержания н-пентана в сырье с 2,0 до 7,7 % масс. происходит увеличение селективности процесса дегидрирования изопентана при 540 °С с 70,4 до 77% за счет полного подавления изомеризации изопентана (рис. 2).

Таким образом, разработанные с использованием электромагнитного излучения алюмохромовые катализаторы имеют ряд преимуществ в сравнении с применяемым в настоящее время в промышленности ИМ-2201 [26]. Наиболее значимыми преимуществами полученных катализаторов, позволяющими усовершенствовать действующую технологию дегидрирования изопентана, являются:

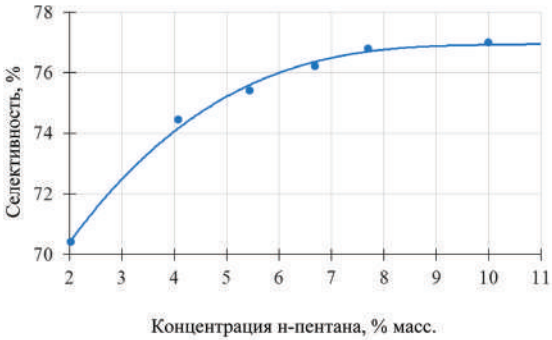


Рис. 2. Зависимость селективности процесса

1) высокая механическая прочность [27]; 2) низкая скорость коксообразования катализатора; 3) высокая термостабильность катализатора.

Предлагается оптимизация схемы дегидрирования изопентана на полученных катализаторах (рис. 3), заключающаяся в заме-

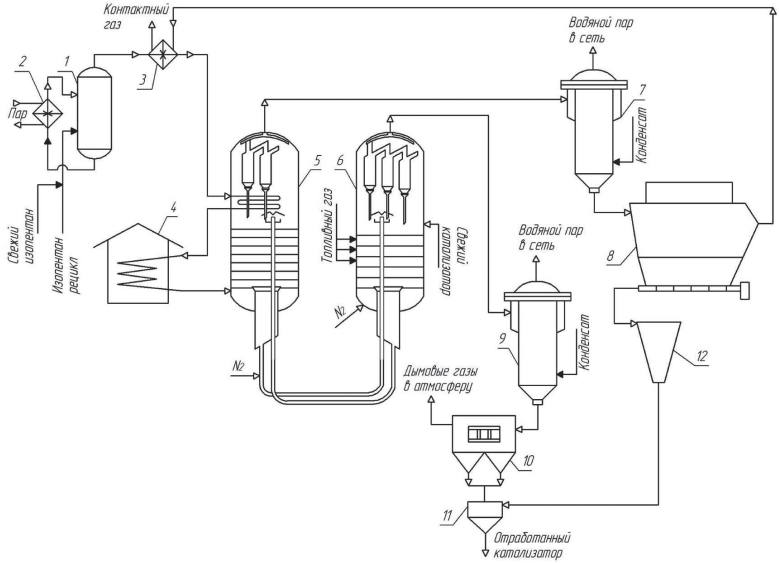


Рис. 3. Усовершенствованная принципиальная схема процесса дегидрирования изопентана: 1 – сепаратор, 2 – испаритель, 3 – теплообменник, 4 – печь, 5 – реактор, 6 – регенератор, 7 – котел-утилизатор, 8 – аппарат комплексной утилизации, 9 – котел-утилизатор, 10 – электрофильтр, 11 – бункер, 12 – сепаратор

не скруббера колонного типа на аппарат комплексной утилизации, в связи с этим исчезнет необходимость в насосах и теплообменниках двухэтапной циркуляции промводы и сепаратора. Также произойдет экономия водяного пара, идущего на подогрев сырья в теплообменнике 3. Сухая очистка контактного газа позволяет выделить пылевидный катализатор без отравления влагой. Данный факт дает возможность использовать отработанный мелкодисперсный катализатор в качестве вторсырья синтеза катализатора суспензионным методом.

2.2. Никель-силикатный катализатор гидрирования углеводородов

Никельсодержащие катализаторы – одни из наиболее распространенных катализаторов промышленных процессов гидрирования [28].

Изучалась возможность осуществления стадии восстановления никеля под действием СВЧ-излучения. С этой целью проведены серии экспериментов с использованием таблетированного никелевого катализатора и высоковлажного в виде пасты. В этих образцах никель находился в виде основного карбоната. Процесс сушки и восстановительного разложения основного карбоната провели в СВЧ-поле в токе водорода при 400–450 °С.

Таблетированный катализатор после восстановительного разложения пассивирован кислородосодержащим газом. Активность такого образца проверялась в процессе гидрирования псевдокумола после депассивации катализатора при 200 °С. Было выявлено, что активация катализатора в СВЧ-поле обеспечивает достаточно высокую степень восстановления никеля и формирование поверхности с высокой гидрирующей активностью [29, 30]. Использование СВЧ-излучения в процессах гидрирования углеводородов позволяет повысить активность катализатора на 8 %.

Выводы

Рассмотренные примеры проведенных нами исследований демонстрируют широкий спектр приложения электромагнитного излучения СВЧ диапазона в вопросах интенсификации и повышения эффективности действующих промышленных процессов.

Несмотря на наблюдаемые положительные эффекты, остаются темой дальнейшего изучения природа возникающих явлений, как например, вклад электромагнитного излучения на изменение кислотности поверхности катализатора. Авторы предполагают, что это вызвано не прямым влиянием электромагнитного излучения, а вторичными процессами, возникающими в результате локальных тепловых перегревов кристаллической решетки твердого тела, в частности, изменением фазового состава оксида алюминия в составе катализатора.

Необходимо уделить внимание вопросам интенсифицирующего влияния электромагнитного излучения на отдельные стадии гетерогенно-каталитического процесса, выявить механизм такого воздействия для более глубокого понимания протекания процессов.

Литература

1. *Ламберов А.А., Гильманов Х.Х.* Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим». – Казань: Каз. ун-т, 2012. – 404 с.

2. *Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаева Е.А.* Применение электромагнитного излучения СВЧ диапазона в химической технологии // Бутлеровские сообщения. – 2009. – Т. 18. – № 8. – С. 1–28

3. *Даминев Р.Р.* Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона. – М.: Химия, 2006. – 132 с.

4. *Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х.* Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. 52. – № 4. – С. 136–141

5. *Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С.* Гетерогенно-каталитические промышленные процессы с использованием электромагнитного излучения СВЧ-диапазона // Нефтегазовое дело. – 2006. – № 2. – С. 37–41.

6. *Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Кусакин И.А.* Особенности проведения гетерогенно-каталитических процессов под действием микроволн // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 3. – С. 19–21.

7. *Литвишков Ю.Н., Третьяков В.Ф., Талышинский Р.М., Шакунова Н.В., Зульфугарова С.М., Марданова Н.М., Нагдалиева Ю.Р.* Интенсификация процесса гетерогенно-каталитического жидкофазного окисления м-ксилола микроволновым излучением // Энциклопедия инжнера-химика. – 2012. – № 12. – С. 14–18.

8. *Полищук Т.С., Череватюк Г.В., Патрушева О.В.* Использование микроволнового излучения в нефтехимии // Молодой ученый. – 2017. – № 2–11 (136). – С. 23–27.

9. *Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Юнусов Д.Ш., Каримов О.Х.* Подготовка модифицированных катализаторов для использования в процессах синтеза мономеров под действием СВЧ-излучения // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 3. – С. 110–112.

10. *Даминев Р.Р., Каримов О.Х.* Использование СВЧ излучения в производстве мономеров // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 42. – № 5. – С. 26–30.

11. *Horikoshi S., Serpone N.* Microwaves in Catalysis: Methodology and Applications. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, 2016. – 425 p.

12. *Wentao Xu.* Highly effective direct decomposition of H2S into H2 and S by microwave catalysis over CoS-MoS2/γ-Al2O3 microwave catalysts // Chemical Engineering Journal. – 2017. – № 326. – P. 1020–1029.

13. *Haneishi N., Tsubaki S., Maitani M., Suzuki E., Fujii S., Wada Y.* Electromagnetic and Heat-Transfer Simulation of the Catalytic Dehydrogenation of Ethylbenzene under Microwave Irradiation // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – № 56 (27). – P. 7685–7692.

14. *Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Шулаева Е.А., Феоктистов Л.Р.* Моделирование процесса дегидрирования бутенов в электродинамическом каталитическом реакторе // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 24. – № 1. – С. 99–104.

15. *Даминев Р.Р.* Влияние микроволнового излучения на каталитическое гидрирование углеводородов // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 3. – С. 233–235.

16. *Касьянова Л.З., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Каримов Э.Х., Бакке Д.В., Черезов М.Ю.* Никелевый катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 1. – С. 30–33.

17. *Даминев Р.Р., Чанышев Р.Р., Латыпова Ф.Н., Вильданов Ф.Ш., Каримов О.Х.* Особенности каталитической олигомеризации компонентов нефтезаводских и природных газов с применением СВЧ-излучения // Нефтехимия. – 2015. – Т. 55. – № 6. – С. 539–541.

18. *Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Юнусов Д.Ш., Каримов О.Х.* Исследование одностадийного способа получения изопрена на новых видах катализаторов под воздействием СВЧ-излучения // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 2. – С. 123–125.

19. *Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Юнусов Д.Ш., Каримов О.Х.* Процесс синтеза и расщепления 4,4-диметил-1,3-диоксана на катализаторе КУ-2 в СВЧ-поле // Башкирский химический журнал. – 2010. – Т. 17. – № 2. – С. 123–125.

20. *Юнусов Д.Ш., Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Каримов О.Х.* Исследование получения изопрена одностадийным способом из третбутилового спирта и формальдегида в СВЧ-поле на новых видах катализаторов // Каучук и резина. – 2010. – № 6. – С. 40–42.

21. *Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х.* Применение СВЧ-излучения при приготовлении металлоксидных катализаторов // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4–4. – С. 801–805.

22. *Foix M., Guyon C., Tatoulian M., Costa P.D.* Microwave Plasma Treatment for Catalyst Preparation: Application to Alumina Supported Silver Catalysts for SCR NOx by Ethanol // Mod. Res. Catal. – 2013. – V. 2. – P. 68–82.

23. *Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Вахитова Р.Р.* Исследование процесса сушки алюмохромового катализатора в электромагнитном поле СВЧ диапазона // Нефтегазовое дело: эл. научный журнал. – 2013. – № 4. – С. 291–301.

24. *Karimov O.K., Daminev R.R., Kasyanova L.Z.* Increase in thermo-stability of chromia-alumina catalysts used in dehydrogenation of paraffines by means SHF radiation // Middle East Journal of Scientific Research. – 2013. – V. 18, Issue 2. – P. 127–130.

25. *Kasyanova L.Z., Karimov E.K., Karimov O.K., Dmitriev Y.K.* Study of the effect of butylenes content in butane fraction on butane dehydrogenation process // Advanced Materials Research. – 2014. – Т. 1040. – С. 372–375.

26. *Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х.* Усовершенствование технологии дегидрирования легких парафиновых углеводородов на приготовленном в электромагнитном поле катализаторе // Бутлеровские сообщения. – 2015. – Т. 43. – № 7. – С. 100–105.

27. *Каримов О.Х., Даминев Р.Р., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х.* Модифицирование алюмооксидного носителя для катализатора дегидрирования легких углеводородов под действием СВЧ-поля // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19. – № 4. – С. 7–9.

28. *Каримов О.Х., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х., Черезов М.Ю., Карпова А.А., Сафарова А.Х.* Приготовление никелевого катализатора гидрирования углеводородов // Естественные и технические науки. – 2016. – № 8 (98). – С. 17–18.

29. *Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Харисов Р.Д., Шамшурин И.А.* Определение активности катализаторов по степени поглощения энергии электромагнитного излучения // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 3. – С. 22–24.

30. *Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Рахманкулов Д.Л.* Регенерация металлоксидных катализаторов под действием микроволн // Башкирский химический журнал. – 2005. – Т. 12. – № 3. – С. 23–25.

ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

А.К. Мазитова

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Одним из наиболее распространенных полимеров является поливинилхлорид (ПВХ), который занимает третье место в мире по объему производства после полиэтилена и полипропилена.

Высокий спрос на ПВХ обусловлен возможностью его модификации и получения широкого ассортимента материалов и изделий с улучшенными свойствами, а также экономически выгодным соотношением «цена–производительность», доступностью сырья, сбережением природных ресурсов. В условиях современных тенденций роста цен на углеводородное сырье важен тот факт, что в производстве хлорсодержащих полимеров в значительно меньшей степени используют нефтяное сырье, так как ПВХ на 57 %, а ХПВХ на 60–70 % состоят из хлора – одного из самых распространенных и дешевых химических веществ. Это делает получение ПВХ более привлекательным по сравнению с производством полимеров, основу которых составляют углеводороды [1].

Характерной особенностью развития различных областей промышленности в настоящее время является продолжающееся вытеснение традиционных металлических материалов пластмассами. Здесь ПВХ занимает одну из лидирующих позиций [2]. Он обладает хорошими физико-механическими и диэлектрическими свойствами, высокой стойкостью к возгоранию, химической стойкостью, низким водопоглощением, отсутствием вкуса и запаха, способностью к модифицированию путем введения различных добавок. Уникальность ПВХ состоит в том, что, в зависимости от способа получения, рецептуры и технологии переработки, этот полимер используется в широком ассортименте материалов и изделий, характеризующихся различными свойствами.

ПВХ перерабатывается как в жестком виде, так и в пластифицированном, что обусловлено сочетанием в одном полимере полярности, высокой степени упорядоченности, наличия мезоморфного состояния и небольшой степени кристалличности.

Пластикат – это пластичный ПВХ, который обладает высокой эластичностью в широком диапазоне температур (от -60 до +100 °С

у наиболее термостойких марок, а обычно от -40 до +80 °С в зависимости от содержания пластификатора), хорошими диэлектрическими характеристиками, высокой водо-, бензо- и маслостойкостью.

Пластифицированный ПВХ используется при получении материалов различного назначения с широким диапазоном механических и эксплуатационных характеристик – это строительные отделочные материалы, материалы для кабелей, изоляции, прокладок, декоративная клеенка и др. [2–11].

Жесткий ПВХ (винипласт) обладает достаточно высокой механической прочностью, водо- и химстойкостью, хорошими диэлектрическими характеристиками.

Винипласт используют как конструкционный коррозионностойкий материал для изготовления химической аппаратуры и коммуникаций, вентиляционных воздуховодов, труб, фитингов, а также для покрытия полов, облицовки стен, тепло- и звукоизоляции (пенополивинилхлорид), изготовления плинтусов, оконных переплетов и других строительных деталей. Из прозрачного винипласта изготовляют объемную тару для пищевых продуктов, бутылки [4, 8, 9, 12–14].

Основные свойства пластиката и винилпласта представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства пластиката и винипласта

№ п/п	Наименование	Показатель	
		Пластикат	Винипласт
1	2	3	4
1	Плотность, г/см^3	1,18–1,30	1,35–1,43
2	Прочность при растяжении, МПа	10–25	40–70
3	Прочность при сжатии, МПа	6–10	60–160
4	Прочность при статическом изгибе, МПа	4–20	70–120
5	Относительное удлинение, %	20–44	5–40
6	Твердость по Бринеллю, МПа	110–160	110–160
7	Модуль упругости при растяжении, МПа	7–8	2600–4000
8	Удельная ударная вязкость для пластин толщиной 4 мм с надрезом, кг/см · см^2	7–15	7–15

Окончание табл. 1

1	2	3	4
9	Теплопроводность, Вт/ (м·К)	0,12	0,16–0,19
10	Удельная теплоемкость, кДж/ (кг · К)	1,47	1,05–2,14
11	Температурный коэффициент линейного расширения, °С $^{-1}$	$(100–250)\cdot10^{-6}$	$(50–80)\cdot10^{-6}$
12	Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С, Ом·см	109–1014	1014–1015
13	Тангенс угла диэлектрических потерь при 50 Гц	0.1	0.01–0.02
14	Диэлектрическая проницаемость при 50 Гц	4.2–4.5	3.1–3.5
15	Электрическая прочность при 20 °С, МВ/м	25–40	15–35
16	Водопоглощение за 24 ч при 20 °С: – для материала, полученного суспензионной или блочной полимеризацией; – для материала, полученного эмульсионной полимеризацией	не более 1,5 % не более 5 %	не более 0,1 %

В табл. 2 представлены отделочные и изоляционные строительные материалы на основе пластифицированного ПВХ, а в табл. 3 – на основе жесткого ПВХ.

Для улучшения свойств ПВХ его модифицируют путем введения новых функциональных групп в готовый гомополимер. В частности, для повышения теплостойкости и улучшения растворимости в органических растворителях либо вводят атомы хлора в молекулу мономера до полимеризации, либо хлорируют полимер.

Хлорированный ПВХ (ХПВХ) устойчив во многих химических средах и отличается высокой теплостойкостью, огнестойкостью, что позволяет расширить области его применения. Следует также отметить, что он способен обеспечить длительную работоспособность труб не только в условиях высоких температур, но и при повышенных давлениях [15–17].

На основе ХПВХ с 2–25 мас.ч. полимеризующегося пластификатора получают прозрачные композиции для пленок и листов, выдерживающие стерилизацию при высоких температурах и пригодных для упаковки пищевых продуктов [18].

Таблица 2

Отделочные и изоляционные строительные материалы на пластифицированном ПВХ

№ п/п	Название материала	Достоинства	Недостатки	Применение	Примечание
1	2	3	4	5	6
1	Линолеум ПВХ	Большое количество рисунков; простота укладки; удобство транспортировки; простота в уходе; доступная цена; хорошая теплоизоляция; хорошая звукоизоляция; малая теплопроводность; эластичность; не проводит электрический ток; влагостойкость; устойчивость к гниению; практически не растворим; экологическая безопасность при условии правильной эксплуатации	Характерный запах, который со временем улетучивается; хрупкость и снижение эластичности при низких температурах; усадка при воздействии высоких температур до 2 % (усадке не подвержен линолеум на вспененной основе и на основе из стеклохолста); неустойчивость к химическим растворителям (ацетону), жирам, щелочи и абразивам	В жилых помещениях, офисах, аэропортах, цехах. Его нежелательно применять при повышенном влажностном режиме эксплуатации, при воздействии жиров, масел и абразивных материалов	Связующие, пластификаторы (ДОФ, ДОА, ДБФ, ДАФ, ТОТМ), стабилизаторы, разбавители, наполнители (тальк, барит (тяжелый шпат), каолин и асбест), пигменты, различные добавки (антистатики, изоляторы, корунд), красители

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
2	Искусственная кожа ПВХ	Отсутствие каких-либо запахов, повышенная износостойкость, эластичность, огнестойкость, морозоустойчивость (до -35 °С), нетоксичность, неприхотливость к дезинфицирующим растворам, а также стойкость к воздействию солнечного света и солёной воды	Склонность отдельных составляющих (пластификаторов) к выпотеванию, а также возможность их экстрагирования жидкими средами, что ведет со временем к потере эластичности и ухудшению морозостойкости, не пропускает влагу, не проницаемо для воздуха. Чувствительна к температуре. Со временем покрывается трещинами и становится жесткой, что сокращает срок эксплуатации	Обивочный материал для сидений автомобилей, декоративная обивка дверей, отделка бытовых и производственных помещений, в интерьере кают яхт и катеров, при изготовлении мебели для эксплуатации на открытом воздухе	Стабилизаторы (силикат свинца, стеараты кадмия и кальция), пластификаторы (ДОФ, ДОА, ДОС, ТОТМ), наполнители

Продолжение табл. 2

1	2	3	4	5	6
3	Кабельный пластикат	Термопластичный материал для изоляции проводов и кабелей, работающих в интервале температур от -40 °С до +70 °С. Пластикат не является опасным грузом		Поливинилхлоридные пластикаты используют для изготовления изоляции и оболочек для электропроводов и кабелей, линолеума и плиток для полов, материалов для облицовки стен, обивки мебели, упаковки пищевых продуктов, для производства искусственной кожи и обуви. Чрезвычайно широк ассортимент материалов на основе пластикатов: материалы для кабелей и шлангов, всевозможные изоляционные материалы, изделия медицинского назначения, оконные уплотнители	Смола поливинилхлорида с использованием пластификаторов, стабилизаторов и модификаторов

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5	6
4	Лента ПВХ	Клеевой слой при перемотке рулона не отслаивается и не переходит на другую сторону ленты. Не является токсичным материалом. Использование ее в нормальных условиях не требует дополнительных мер предосторожности	Лента ПВХ должна храниться в закрытых помещениях в вертикальном положении, защищенных от влияния солнца и атмосферных осадков, вне органических растворителей и агрессивных сред. Допускается хранение ленты при отрицательных температурах до -40 °С. Работы по нанесению ленты на трубопровод рекомендуется производить при температуре не ниже 5 °С	Лента ПВХ изоляционная без липкого слоя используется в качестве обертки в конструкциях комбинированных защитных покрытий усиленного типа при строительстве и ремонте магистральных нефтепроводов и нефте-, газо-, продуктопроводов. Лента ПВХ-Л липкая для защиты от коррозии наружной поверхности магистральных газо-, нефте-, продуктопроводов в качестве изолирующего и защитного покрытия. Также при монтаже и ремонте трубопроводов, а также гидроизоляции теплопроводов	Свето-, термостабилизаторы, пластификатор ДОФ, клеевой слой

Таблица 3

Отделочные и изоляционные строительные материалы на жестком ПВХ

№ п/п	Название материала	Достоинства	Недостатки	Применение	Примечание
1	2	3	4	5	6
1	Сайдинг ПВХ	Химически инертен, устойчив к коррозии, долговечен	Довольно высокий показатель термического расширения, неустойчивость к воздействию низких температур	Устанавливают на стены и потолки во влажных помещениях (санузлы, бассейны, душевые); на лоджиях, балконах; в жилых помещениях; на кухне и в подсобных помещениях	Модификаторы (диоксид титана, карбонат кальция, бутадиен), стабилизаторы, смазочные вещества, красители и др.
2	Сэндвич-панели ПВХ	Пожаробезопасны (с утеплителем из базальтового волокна и стекловаты), высокие шумо- и теплоизоляционные свойства, низкий вес материала, снижается нагрузка на несущую конструкцию, высокая скорость возведения зданий за счёт упрощения фундамента и высокой скорости монтажа, не требуется отделка поверхности, не подвержены воздействию грибка и плесени, долговечность	Не выдерживают существенную дополнительную нагрузку, высокая вероятность косметического повреждения, промерзание панелей в местах соединения	В качестве оконных и дверных откосов	Наполнители-утеплители (минеральная вата (базальтовое волокно), пенополистирол, пенополиуретан, стекловолокно или пенопласт)

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6
3	Окна ПВХ	Долговечность, устойчивость ко всем видам метеорологических воздействий (особенно важно в условиях повышенной влажности), герметичность всех швов и стыков, не требуют дополнительной отделки (во время всего срока эксплуатации сохраняют первоначальную окраску), высокие показатели по теплоизоляции и звукоизоляции, высокая технологичность изготовления	Не пропускают воздуха, препятствуя естественному воздухообмену. Коэффициент теплового расширения пластика довольно велик и значительно отличается от соответствующего коэффициента стекла	Можно применять в производственных, общественных и жилых зданиях. ПВХ окна широко используются в изготовлении мобильных и стационарных перегородок, остеклении поверхностей большой площади и т. д.	Суспензионный ПВХ, стабилизаторы (свинец, соединения кальция и цинка), модификаторы, пигменты и вспомогательные добавки (карбонат кальция)
4	Двери ПВХ	Долговечность, высокая герметичность, надежность, технологичность изготовления	Весьма низкий модуль упругости, что приводит к деформации под воздействием высоких температур и внешних нагрузок. Сравнительно низкая теплоизоляция	Жилые, учебные, медицинские учреждения, детские сады и производственные здания. Устойчивость к перепадам температур позволяет использовать на лоджиях и балконах	Стабилизаторы, модификаторы, пигменты и вспомогательные добавки

Гомогенно хлорированный поливинилхлорид (обычно называемый перхлорвиниловой смолой или ПСХ) используется главным образом в качестве лакообразующей основы в химически- и атмосферостойких красках и эмалях. На этой основе готовят необрастающие краски для морских судов, химически стойкие покрытия для использования в строительстве в качестве отделочного изоляционного материала, защиты химического оборудования. Из хлорированного ПВХ (60–75 % хлора) получают тепло- и огнестойкие пенопласты с высокими тепло- и электроизоляционными свойствами [17, 19].

Высокохлорированный ПВХ (до 80 % хлора) используют в качестве защитного покрытия в хлорных электролизерах. При этом резко повышается срок эксплуатации электролизера и сокращается до минимума число ремонтных и профилактических работ. ХПВХ используется также для выработки синтетического волокна, употребляемого для изготовления лечебного белья, технических негорючих тканей, сетей, канатов, химически стойкого фильтровального полотна, а также для приготовления клеев для обувной промышленности и изоляционных лент [19–20].

Наряду со многими достоинствами ПВХ и ХПВХ обладают серьезным недостатком – аномально низкой стабильностью [21–22]. Наблюдаемое тепловое старение ПВХ начинается уже при 100 ºС, особенно интенсивно полимер разлагается при переработке в интервалах 160–180 ºС [23].

Распад ПВХ протекает с элиминированием HCl, который, в свою очередь, катализирует распад ПВХ, в результате чего происходит быстрое последовательное отщепление хлористого водорода вдоль макромолекулы с формированием полиеновых последовательностей с сопряженными двойными связями, что сопровождается появлением и углублением нежелательной окраски полимера (от желтой до черной) [24–31].

Таким образом, для получения высококачественных изделий на основе ПВХ и ХПВХ необходима эффективная стабилизация полимера, обеспечивающая высокую технологичность при переработке и длительную эксплуатацию без ухудшения потребительских свойств. Перечень добавок, используемых при получении пластмасс, приведен в табл. 4.

Таблица 4

Добавки, применяемые в пластмассах

№ п/п	Добавки	Выполняемые функции
1	Добавки, улучшающие условия переработки	Стабилизаторы для повышения стойкости в процессе переработки
		Смазки
		Добавки для повышения текучести
2	Добавки, модифицирующие механические свойства	Пластификаторы
		Армирующие наполнители
		Добавки, повышающие ударную вязкость
3	Добавки, снижающие стоимость материала	Дисперсные наполнители
		Жидкие и твердые разбавители
4	Модификаторы поверхностных свойств	Антистатики
		Антифрикционные добавки
		Добавки для уменьшения износа
		Добавки для предотвращения слипания
		Добавки для повышения адгезии
5	Модификаторы оптических свойств	Пигменты и красители
		Структурообразователи
6	Добавки, повышающие стойкость к старению	Антиоксиданты
		Стабилизаторы против действия ультрафиолетового излучения
		Фунгициды

Среди продуктов, используемых в качестве добавок к полимерам, доминируют пластификаторы: объем их производства составляет более половины [32]. Общероссийские данные потребления добавок к полимерам в зависимости от объема и назначения представлены в табл. 5.

Емкость рынка пластификаторов определяется их потреблением в производстве пластикатов ПВХ. Доля пластификаторов, используемых для производства ПВХ-изделий, составляет около 80 %. Известно более 300 различных видов пластификаторов, из них около 50 видов находят промышленное применение [33–34].

Ввиду большого разнообразия химического состава соединений, применяемых в качестве пластификаторов, классификация их весьма условна; обычно различают следующие группы пластификаторов:

Таблица 5

Данные потребления добавок к полимерам в зависимости от объема и назначения

Наименование	Показатель, %
Пластификаторы	56
Антипирены	17
Смазки и модификаторы прочности	16
Светостабилизаторы и термостабилизаторы	8
Антиоксиданты	2
Прочие	1

1) сложные ди- и триэфиры органических кислот;

2) другие мономерные органические продукты;

3) полимерные продукты.

Ко второй группе пластификаторов относятся бензоаты, сульфамиды, полиэфиры гликолей, например, триэтиленгликоль дигексаноат и др. Группу полимерных пластификаторов представляют продукты поликонденсации пропандиола или бутандиола с адипиновой, реже – фталевой кислотой.

Около 90 % производимых пластификаторов относится к группе сложноэфирных. Доминирующую часть этой группы составляют эфиры фталевой кислоты: фталаты занимают более 80 % рынка, при этом свыше 90 % производимых фталатов используется для пластификации ПВХ. Другие сложные эфиры применяются в промышленности в значительно меньших объемах, они представлены тримеллитатами, тетрамеллитатами, терефталатами, адипинатами, себацинатами, азелаинатами, акрилатами, метакрилатами, малеатами, фосфатами. Так, из 1,3 млн т пластификаторов, производимых в Западной Европе, около 1 млн т приходится на фталаты, из них – более 900 тыс. т применяют для пластификации ПВХ [32, 34].

Фталатные пластификаторы отличаются достаточно большим многообразием спиртовой составляющей. Для их производства используют линейные и разветвленные первичные спирты C_4-C_{13}. Более 80 % производимых пластификаторов всех видов приходится на фталаты – C_8-C_{10}, остальное составляют фталаты других спиртов, а также тримеллитаты, адипинаты и др.

Среди них самым распространенным является ди(2-этилгексил) фталат (диоктилфталат, ДОФ). В общем объеме выработки пласти-

Таблица 6

Структура потребления пластификаторов в РФ

№ п/п	Продукт нефтехимической отрасли	Объём применения, %
1	Пластикаты и изделия из них	50.3
2	Линолеум	24.9
3	Резино-технические изделия	8.5
4	Искусственная кожа	5.6
6	Лакокрасочные материалы	2.8
7	Строительные полимерные материалы	2.0
8	Пластмассы	1.9
9	Прочие	3.8

фикаторов в РФ доля данного продукта составляет порядка 70 % [34–37]. Структура потребления пластификаторов в РФ представлена в табл. 6.

Сложноэфирные пластификаторы на основе других спиртов – диизононилфталат (ДИНФ), диизогептилфталат (ДИГФ), диизодециладипинат (ДИДА) – востребованы на российском рынке, но не производятся в нашей стране; создание экономически эффективного производства пластификаторов этого типа тормозит существующий дефицит спиртов C_7, C_9, C_{10} – они не выпускаются российскими предприятиями [34].

В качестве стандартного пластификатора, который используется как эталон при оценке пластифицирующего действия различных веществ, принят диоктилфталат (ДОФ). На основании многочисленных измерений модуля при растяжении и твердости по Шору, у ПВХ, пластифицированного разными пластификаторами, были найдены переходные коэффициенты для замены ДОФ другими соединениями (средние количества пластификатора, заменяющие 100 весовых частей ДОФ при достижении тех же свойств пластиката) (табл. 7) [36, 38].

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. Пластифицирующее действие исследованных веществ уменьшается в ряду: азелаинаты > адипинаты > себацинаты > фталаты > фосфаты > полимерные соединения.

2. Сложные эфиры нормальных алифатических спиртов являются более эффективными пластификаторами, чем эфиры изоспиртов с тем же числом углеродных атомов в алкильном радикале.

Таблица 7

Значение коэффициентов для замены ДОФ

№ п/п	Пластификатор	Значение
1. Фталаты		
1.1	Ди-(н-бутил)-фталат	81
1.2	Ди-(втор-бутил)-фталат	87
1.3	Ди-(2-этилгексил)-фталат(ДОФ)	100
1.4	Ди-(изооктил)-фталат	103
1.5	Дикаприлфталат	105
1.6	н-Октил-н-децилфталат	98
1.7	Изооктил-изодецилфталат	102
1.8	Диизодецилфталат	107
1.9	Ди-(метоксиэтил)-фталат	93
1.10.	Ди-(бутоксиэтил)-фталат	96
2. Адипинаты		
2.1	Ди-(изобутил)-адипинат	78
2.2	Ди-(2-этилгексил)-адипинат	91
2.3	Ди-(изооктил)-адипинат	90
2.4	Ди-(бутоксиэтил)-адипинат	80
3. Себацинаты		
3.1	Ди-(н-бутил)-себацинат	80
3.2	Ди-(втор-бутил)-себацинат	85
3.3	Ди-(2-зтилгексил)-себацинат	93
4. Азелаинаты		
4.1	Ди-(втор-бутил)-азелаинат	85
4.2	Ди-(2-этилгексил)-азелаинат	82
4.3	Ди-(изооктил)-азелаинат	85
5. Фосфаты		
5.1	Три-(2-этилгексил)-фосфат	91–130
5.2	Три-(бутоксиэтил)-фосфат	83
5.3	Трикрезилфосфат	112
5.4	Фенилдикрезилфосфат	111
6. Полимерные пластификаторы		
6.1	Хлорпарафины (40 % С1)	220
6.2	Бутадиен-нитрильный каучук	200

В настоящее время, несмотря на большое разнообразие химических веществ, применяемых в качестве пластификаторов, остается актуальной проблема изыскания новых источников сырья для их получения, улучшения качества существующих добавок путем их модификации, а также разработки новых высокоэффективных и экологически безопасных сложных эфиров.

Литература

1. *Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гудкович А.Д., Пишин Г.А.* Поливинилхлорид. – М.: Химия, 1992. – 288 с.

2. *Чалая Н.М.* Производство продукции из ПВХ – реальность и перспективы // Пластические массы. – 2006. – № 1. – С. 4–7.

3. *Каменев И.Е., Мясников Г.Д., Платонов М.П.* Применение пластических масс. – Л.: Химия, 1985. – 448 с.

4. *Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниелс Ч.* Поливинилхлорид. – СПб.: Профессия, 2007. – 728 с.

5. *Болотина Л.М., Максименко Е.Г., Максимова Г.В.* Промышленный метод получения несимметричных фталатов // Хим. пром.– 1978. – № 4. – С. 257–259.

6. *Верижников М.Л.* Разработка пластификаторов ПВХ на основе циклических формалей: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Казань, 2001. – 21 с.

7. *Шерышев М.А.* Производство изделий из полимерных листов и пленок.– М.: Научные основы и технологии, 2011. – 556 с.

8. *Гроссман Ф.* Руководство по разработке композиций на основе ПВХ.– М.: Научные основы и технологии, 2009. – 550 с.

9. *Брацыкин Е.А., Миндлин С.С., Стрельцов К.А.* Переработка пластических масс в изделия.– М.: Химия, 1966. – 399 с.

10. *Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В.* Технические свойства полимерных материалов: справочник. – 2-е изд., доп. – СПб.: Профессия, 2005. – 280 с.

11. Патент № 2299223, РФ. Поливинилхлоридная композиция для линолеума / Низамов Р.К., Галеев Р.Р., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Нагуманова Э.И., Еганов В.Ф. // Б.И.– 2007. – № 14.

12. *Галеев Р.Р., Нагуманова Э.И., Низамов Р.К., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г.* Эффективные ПВХ-композиции для покрытия полов / Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории

и практики строительного материаловедения: материалы X академических чтений РААСН. – Пенза; Казань, 2006. – С. 142–143.

13. *Масюров В.Ю.* Разработка ПВХ-композиций с регулируемыми свойствами для производства профильно-погонажных изделий: дис. … канд. техн. наук.– М., 2005. – 126 с.

14. *Южин В.М., Иванов С.В.* Трубы из поливинилхлорида // Международные новости мира пластмасс. – 2003. – № 9–10. – С. 2–5; № 11–12. − С. 3–6.

15. *Зильберман Е.Н.* Получение и свойства поливинилхлорида.− М.: Химия, 1968. – 432 с.

16. *Глазкова Н.В., Стулова Л.И., Федосеева Г.Т., Архипова Л.И., Савельев А.П., Веселовская Е.В.* Химическая стойкость материалов на основе хлорированного ПВХ // Пластические массы. − 1986. − № 7. − С.22–23.

17. *Донцов А.А., Лозовик Г.Ф., Новицкая С.П.* Хлорированные полимеры. – М.: Химия, 1979. – 232 с.

18. *Ронкин Г.М.* Галоидированные полимеры – основные тенденции производства и применения: обзорная информация НИИТЭХИМ. – М.: Б.И., 1980. – 101 с.

19. Патент № 2179985, РФ. Композиция, содержащая хлорированный поливинилхлорид и сополимер акрилового типа / Кронман А.Г., Смирнова Л.М., Грошев Г.Л., Шварева Г.Н. // Б.И. – 2002.

20. А.с. № 437795. Клей для липких лент. Мясищева А.Н., Шарай М.Т., Гордиенко А.Д., Зайченко О.А. // Б.И. – 1974. – № 28.

21. *Минскер К.С., Федосеева Г.Т.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида.− М.: Химия, 1979. − 272 с.

22. *Троицкий Б.Б., Троицкая Л.С.* Механизм автокаталитического распада поливинилхлорида // Доклады Академии наук. − 1994.− Т. 334. – № 4. − С. 462–464.

23. *Lipik V.T., Martsul V.N., Abadie M.J.M.* Dehydrochlorination of PVC compositions during thermal degradation // Eurasian Chem.-Technol. J.– 2002. – V. 4. – № 1. − P. 25–29.

24. *Янборисов В.М., Борисевич С.С.* Механизм инициирования и роста полиеновых последовательностей при термической деструкции поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения. − 2005.− Сер. А. − Т. 47. – № 8.− С. 1478–1490.

25. *Колесов С.В., Кулиш Е.И., Заиков Г.Е.* Термическая деструкция поливинилхлорида как типичная макромолекулярная реакция //

Высокомолекулярные соединения. − 2003. − Сер. А. − Т. 45. – № 7.− С. 1053–1063.

26. *Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Лисицкий В.В., Колесов С.В.* Механизм и кинетика процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения.− 1977. – Сер. А. – Т. 19. – № 1. − С. 32–36.

27. *Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Казаченко Д.В., Абдуллина Р.Г.* О двух направлениях реакции элиминирования хлористого водорода в процессе термодеструкции поливинилхлорида // Доклады АН СССР. – 1972. − Т. 203. – № 4. – С. 881–884.

28. *Минскер К.С., Янборисов В.М., Монаков Ю.Б., Заиков Г.Е.* Панорама современной химии России. Успехи в области физикохимии полимеров: сб. обзорных статей. − М.: Химия, 2004. − 692 с.

29. *Янборисов В.М., Минскер К.С., Заиков Г.Е.* Реакции сшивания макроцепей при термодеструкции ПВХ // Пластические массы.− 2003. − № 3. − С. 33–35.

30. *Янборисов В.М., Минскер К.С.* О сшивании макроцепей при деструкции поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения.– 2002. − Сер. Б. − Т. 44. – № 5. − С. 863–867.

31. *Минскер К.С., Колесов С.В., Петров В.В.* Ингибирование сшивания макромолекул при деструкции поливинилхлорида // Высокомолекулярные соединения. − 1983. − Сер. А. − Т. 25. – № 4. − С. 732–736.

32. *Нейман М.Б.* Строение и стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1964. − 396 с.

33. *Ошин Л.А.* Промышленные хлорорганические продукты. – М.: Химия, 1978. – 592 с.

34. *Брагинский О.Б.* Сырьевая база нефтехимии: современное состояние и перспективы развития // Материалы семинара «Хлорорганический синтез, тенденции рынка и технологий». – М.: Издательство Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова, 2006. – С. 4.

35. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1982.– 608 с.

36. *Козлов П.В., Папков С.П.* Физико-химические основы пластификации полимеров. − М.: Химия, 1982. – 224 с.

37. *Тиниус К.* Пластификаторы. – М.: Химия, 1964. – 915 с.

38. *Барштейн Р.С., Кириллович В. И., Носовский Ю.Е.* Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982. – 196 с.

БИО- И МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕГИО- И СТЕРЕОНАПРАВЛЕННОМ СИНТЕЗЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ БИОРЕГУЛЯТОРОВ

В. В. Зорин, Р. Н. Шахмаев, Н. И. Петухова

Уфимский государственный нефтяной технический университет

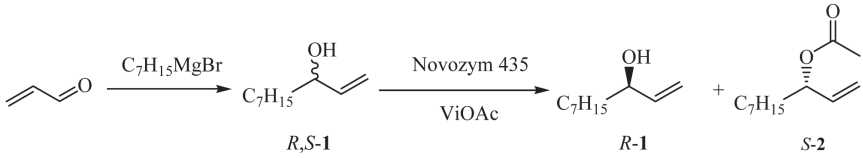
Создание современных лекарств и средств защиты растений, имеющих часто не только сложный углеводородный скелет молекулы, содержащий различные функциональные группы, но и строго определенную стереохимию, обусловленную наличием хиральных центров, двойных связей с заданной конфигурацией заместителей, требует разработки эффективных хемо-, регио- и стереонаправленных методов синтеза. Благодаря успехам, достигнутым в биотехнологии и органическом синтезе эти методы часто базируются на использовании био- и металлокомплексного катализа.

В настоящем обзоре представлены результаты многолетних исследований, выполненных на кафедре биохимии и технологии микробиологических производств, в области регио- и стереонаправленного синтеза биологических активных веществ и их предшественников. Рассмотрены традиционные и новые каталитические и биокаталитические системы, а также созданные на их основе эффективные методы синтеза ряда фармакозначимых субстанций, лекарственных препаратов и средств защиты растений.

В современном органическом синтезе для решения задач кинетического разделения и дерацемизации рацемических смесей, десимметризации прохиральных соединений и мезосоединений все большее применение находят энантиоселективные биокатализаторы на основе ферментов и клеток микроорганизмов [1–7].

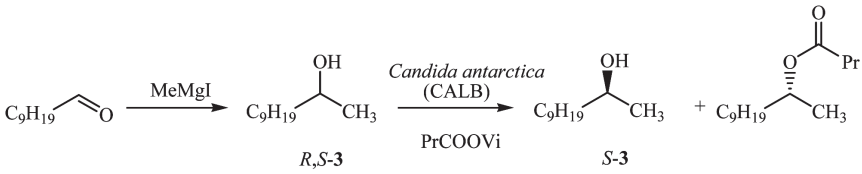
С использованием коммерческого препарата Novozyme 435 нами разработан метод синтеза *R*-дец-1-ен-3-ола (*R*-1), являющегося ключевым соединением при получении полирацитида, обладающего анальгетическим и противовоспалительным действием,

и (-)-авайаномицина с высокой цитотоксической активностью. Удобный метод синтеза *R*-**1** базируется на парциальном ацилировании рацемического дец-1-ен-3-ола (*R*,*S*-1) в присутствии биокатализатора. Исходный субстрат *R*,*S*-1 может быть получен нуклеофильным присоединением *н*-гептилмагнийбромида к акролеину[8].

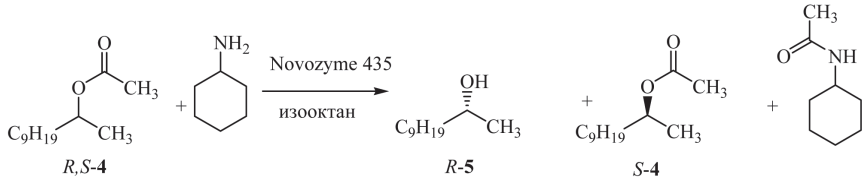


Кинетическим разделением рацемических смесей с использованием коммерческих препаратов липаз получены компоненты полового феромона малиновой побеговой галлицы *Resseliella theobaldi (Barnes)* [9, 10].

Парциальным ацилированием рацемического ундекан-2-ола (*R,S*-**3**) винилбутиратом в пентане в присутствии липазы *Candida antarctica* (CALB) получен *S*-ундекан-2-ол (*S*-**3**), с энантиомерной чистотой 98% ее [9]. Исходный рацемический спирт *R,S*-**3** может быть легко получен с хорошим выходом путем взаимодействия доступного деканаля с метилмагнийиодидом по Гриньяру.



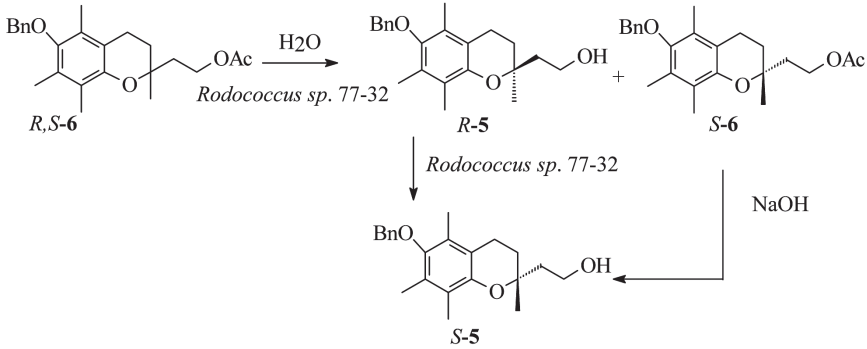
Парциальным аминолизом рацемического ундекан-2-илацетата (*R,S*-**4**) циклогексиламином в изооктане с помощью фермента-Novozyme 435 получен *S*-ундекан-2-илацетат *S*-**4** высокой энантиомерной чистоты (98,6 % ее) с выходом около 50 % [10].



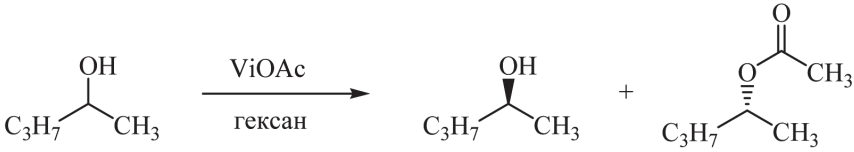
С целью создания доступных эффективных клеточных биокатализаторов нами осуществлен поиск микроорганизмов – продуцентов энантиоселективных ферментов. В результате обширного скрининга среди культур микроорганизмов, выделенных из почвы и сточных вод нефтехимических предприятий были селекционированы штаммы, обладающие энантиоселективными липазами/карбоксилэстеразами, карбонилредуктазами/дегидрогеназами, эпоксидгидролазами, галогидрин:гидрогенгалидлиазами.

На основе клеток микроорганизмов, проявляющих липолитическую или карбоксилэстеразную активность, созданы биокатализаторы для кинетического разделения хиральных соединений. Показана возможность их использования в процессах энантиоселективного гидролиза, ацидолиза, алкоголиза, аминолиза сложных эфиров, ацилирования спиртов и аминов [11–19].

Для получения оптически активного *S*-(+)-2-[6-бензилокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-ил]этанола *S*-**5** – предшественника природных антиоксидантов (витамина Е и его аналогов) – создан уникальный биокатализатор на основе актинобактерий *Rhodococcus sp*. 77–32 [18]. Путем гидролиза рацемического (±)-2-(2-ацетоксиэтил)-6-бензилокси-2,5,7,8-тетраметилхромана *R,S*-**6** и стереоинверсии образующегося продукта – *R*-(+)-2-[6-бензилокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-ил]этанола *R*-**5** в присутствии обезвоженных ацетоном клеток актинобактерий могут быть получены оптически чистые *S*-**5** (99% ее) и *S*-**6** (99% ее). Сочетание предложенного метода с последующим омылением *S*-**6** может быть использовано для получения *S*-**5** практически с количественным выходом.



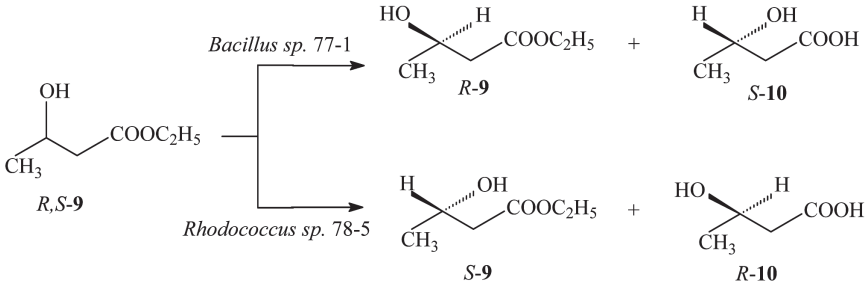
Для парциального ацилирования спиртов, протекающего в неводных средах, разработаны биокатализаторы на основе обезвоженных ацетоном клеток бактерий *Pseudomonas sp*. 77-33 и *Bacillus sp*. 77-1 [15, 19]. С помощью этих биокатализаторов получены *S*-энантиомеры ряда вторичных спиртов, в том числе *S*-пентан-2-ол – строительный блок ряда соединений, ингибирующих синтез и/или отложение в нервной ткани β-амилоидных пептидов, которые приводят к развитию болезни Альцгеймера [2, 15, 19, 20].



R,S-**7** *S*-**7** *R*-**8**

Показана возможность совмещения процессов восстановления октанона-2 боргидридом натрия в рацемический октанол-2 и его парциального ацилирования винилацетатом в гексане в присутствии клеток бактерий *Bacillus sp*. 77-1, что позволяет получать *R*-спирт и *S*-эфир в одном реакторе [15].

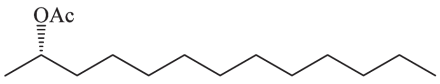
С помощью клеток *Bacillus sp.* 77-1 и *Rhodococcus sp.* 78-5 разработаны методы кинетического разделения рацемической смеси этил-3-оксибутирата, позволяющие получать оптически чистые предшественники (*R*- или *S*-**9**) цереброзидов, гормонов, простагландинов, нуклеозидов, карбомицина B, RR-пирено-форина, грамицина A1, сулкатола, коллетодиола и ресифеолида [11].



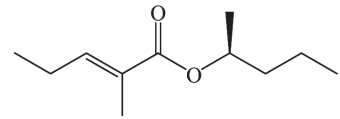
R,S-**9** *R*-**9** *S*-**10** *S*-**9** *R*-**10**

Для увеличения выхода *R*-**9** свыше 50%-ного уровня, максимального для процессов кинетического разделения рацемических смесей, предложен тандем биокатализаторов на основе этанол утилизирующих дрожжей *Metschnikowia sp.* 84-13, преимущественно восстанавливающих этилацетоацетат в целевой *R*-энантиомер оксиэфира, и бактерий *Bacillus sp.* 77-1, гидролизующих in situ нецелевой энантиомер *S*-**9**. При оптимальной продолжительности реакции выход *R*-**9** достигает 98% [21].

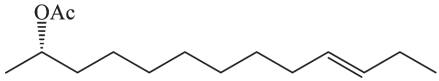
Биокаталитический метод получения *S*-этил-3-оксибутирата энантиоселективным восстановлением ацетоацетата с помощью дрожжей *Pichia sp.* 80-11 использован при разработке хемоэнзиматических синтезов 2S-децилацетата **11** – полового феромона плодовой мушки *Drosophila mulleri*, 2S-тридецен-10E-енилацетата **12** – полового феромона гессенской мухи *Mayetiola destructor*, доминикалура-I **13** и доминикалура-II **14** – компонентов агрегационного феромона зернового точильщика *Rhyzopertha dominica* [22–24].



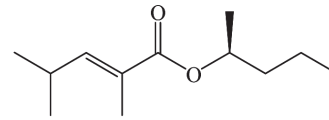
11



13



12

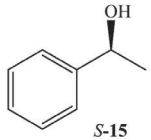


14

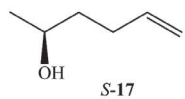
На основе дрожжей *Pichia fermentans* 87-9, обладающих карбонилредуктазной активностью, разработан высокоселективный биокатализатор для восстановления предельных (4-метилпентан-2-она, гексанон-2-она, гептанон-2-она, ундеканон-2-она), непредельных (5-гексен-2-она, 6-гептен-2-она) и жирноароматических (ацетофенона, 4-нитро-, 4-бром-, 4-хлор- и 4-метоксиацетофенона) кетонов в соответствующие спирты S-конфигурации [25–29].

В присутствии биомассы дрожжей и изопропанола как экзогенного восстановителя получены с выходом более 86–98% и энантиомерной чистотой 99% ее: *S*-1-фенилэтанол **15**, применяющийся в синтезе лекарственных препаратов с антидиабетическим, антидепрессантным или антирабическим действием, *S*-4’-метокси-1-

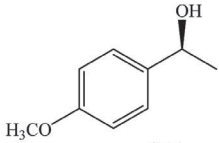
фенилэтанол **16** – предшественник циклоалкил[b]индолов, использующихся при лечении аллергических реакций, а также S-5-гексен-2-ол **17** и *S*-6-гептен-2-ол **18** – ключевые синтоны (–)-спонгодипсина и спориолида А, проявляющих цитотоксическую активность в отношении ряда раковых клеточных линий [26–29].



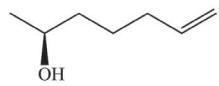
S-**15**



S-**17**

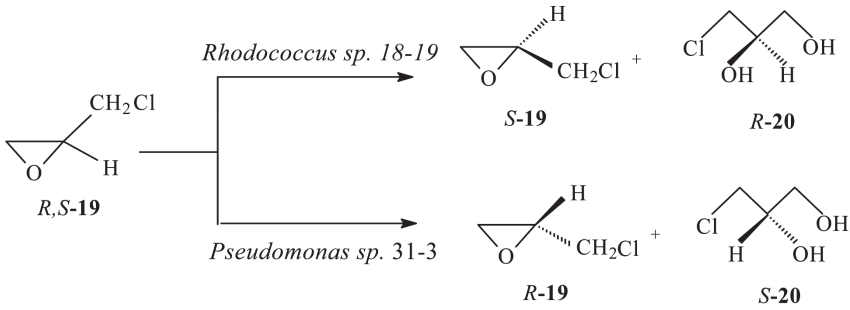


S-**16**



S-**18**

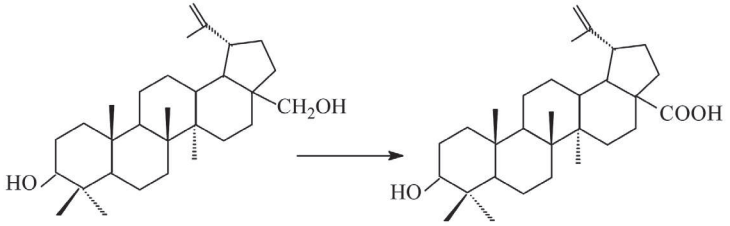
Для получения высокочистых *R*- и *S*-энантиомеров эпихлоргидрина **19** и 3-хлор-1,2-пропандиола **20** – предшественников β-адренергических блокаторов, *R*-карнитина, (+)-тетразолина, *R*-ресифиолида, *S,S*-вермикулина, *S*-ипсенола и других лекарственных препаратов – были использованы клетки бактерий – деструкторов моно- и дихлоргидринов глицерина. Кинетическим разделением рацемического эпихлоргидрина под действием внутриклеточных эпоксидгидролаз бактерий *Pseudomonas sp.* 31-3 и актинобактерий *Rhodococcus sp.* 18-19, катализирующих энантиоселективное гидролитическое раскрытие оксиранового кольца эпоксида с образованием вицинальных диолов, получены остаточные энантиомеры субстрата (*R*-**19** и *S*-**19**) с высоким выходом (96% от теоретически возможного) [6].



Оптически активные продукты *R*-**20** или *S*-**20** образуются с низким выходом из-за их быстрого дегалогенирования ферментами бактерий [6, 30]. Однако высокий выход *S*- и *R*-энантиомеров 3-хлор-1,2-пропандиола (около 94% от теоретически возможного) может быть достигнут в процессе энантиоселективного дегалогенирования рацемического 3-хлор-1,2-пропандиола с помощью клеток этих микроорганизмов [30].

С помощью клеток микроорганизмов нами также осуществлен синтез биологически активных соединений, которые рассматриваются как перспективные терапевтические средства для лечения онкологических заболеваний.

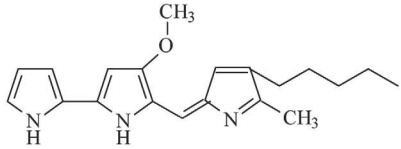
Региоселективным биоокислением бетулина **21** растущими культурами микроорганизмов получена бетулиновая кислота **22**, индуцирующая апоптоз в злокачественных меланомахи опухолях нейроэктодермального происхождения [31, 32]. На основе бетулиновой кислоты путем ее химической или микробиологической трансформации могут быть получены еще более эффективные антимеланомные агенты, а также соединения с высокой анти-ВИЧ-активностью [31, 32].



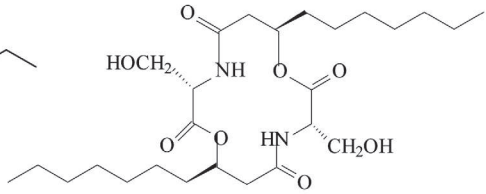
21 **22**

С помощью нефтеокисляющих почвенных бактерий осуществлен синтез биологически активных пептидов: серраветтина W1 **23**, обладающего цитотоксическим действием в отношении клеточных линий лейкемии, лимфомы, миеломы, карциномы, меланомы, саркомы с отсутствием токсичности к нормальным клеткам, и продигиозина **24**, проявляющего противораковую активность в отношении клеточных линий рака печени, груди, ободочной кишки[6].

Разработаны методы получения липидов, обогащенных арахидоновой **25** и эйкозопентаеновой кислотой **26**, которые могут быть ис-

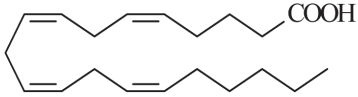


23

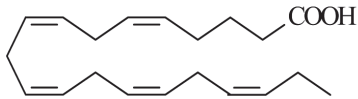


24

пользованы для лечения различных хронических и воспалительных заболеваний, включая астму, экзему, псориаз, ревматоидные артриты, волчанку, язвенные колиты, сердечно-сосудистые заболевания [33]. С помощью грибов *Mortierella alpina* 18-1 и мутантов получены липиды с высоким содержанием арахидоновой кислоты (не менее 60% от суммы жирных кислот) [34]. Биоконверсией растительных масел (льняного, подсолнечного) получены липиды, обогащенные как арахидоновой, так и эйкозопентаеновой кислотой (50,2 и 24,5% от суммы жирных кислот соответственно) [33].



25



26

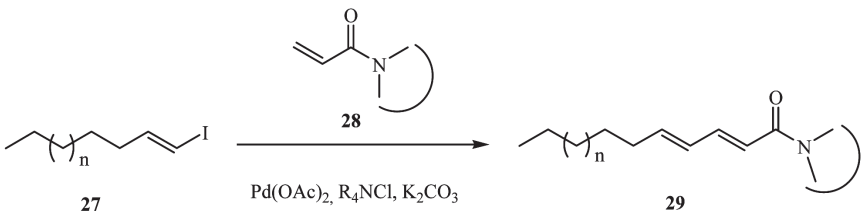
На основе этиловых эфиров полиненасыщенных жирных кислот создан препарат «Башстим» – эффективный стимулятор роста культур сельскохозяйственных растений. Благодаря неспецифической индукции экспрессии генов, ответственных за мобилизацию целого комплекса защитных реакций пролонгированного действия, а также генов, контролирующих рост и развитие растений, арахидоновая кислота индуцирует длительную системную устойчивость растений к грибковым, бактериальным и вирусным патогенам, водному и температурному стрессу, а также стимулирует процессы раневой репарации. Наибольший положительный эффект действующего вещества – эфира арахидоновой кислоты – достигается в низких концентрациях (10^{-6}–10^{-9} М) [35]. Предварительные лабораторные испытания препаратов биостимулятора в УГНТУ и полевые испытания на базе БГАУ, БашНИИСХ и ФГБУ «Россельхозцентр»

по Республике Башкортостан совместно с фирмой «Башбиотехнологии» в различных районах республики подтверждают его эффективность, в том числе в условиях засухи. В среднем прирост урожайности в зависимости от культуры (пшеница, ячмень, картофель), климатических условий и способа применения составил 5,9–22,3%. Препарат рекомендован ФГБУ «Россельхозцентр» по РБ к применению в растениеводстве Республики Башкортостан.

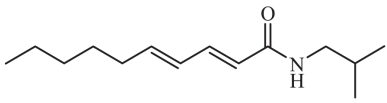
Геометрическая конфигурация вездесущих олефиновых фрагментов и изомерный состав определяют биологическую активность огромного множества природных соединений, агрохимикатов и лекарственных средств. В настоящее время наиболее популярным методом синтеза алкенов высокой изомерной чистоты (99% и более) являются реакции кросс-сочетания с участием винилгалогенидов, катализируемые комплексами и наночастицами палладия и других металлов платиновой группы.

Реакция Хека относится к наиболее эффективным способам создания sp^2-sp^2-связи и широко используется в синтезе сопряженных арилалкенов и 1,3-диенов. На основе этого типа сочетания нами предприняты усилия по разработке простого и эффективного пути к получению природных (2*E*,4*E*) – диенамидов из различных растений семейств *Piperaceaeu Echinacea*, в последнее время вызывающих повышенный интерес из-за все более расширяющего спектра их лечебного действия. Основная задача в синтезе этих алкалоидов – стереоселективное построение сопряженной (2*E*, 4*E*)-диеновой системы, связанной с амидной функцией.

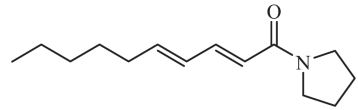
Установлено, что оптимальной каталитической системой (с учетом ее доступности) при проведении кросс-сочетания винилиодидов **27** с акриламидами **28** является $Pd(OAc)_2/Bu_4NCl/K_2CO_3$ в среде ДМФА:H_2O (9:1), в присутствии которой с высокими выходами (80–91%) образуются соответствующие (2*E*,4*E*)-диенамиды 29 [36].



С использованием данной каталитической системы были синтезированы пеллиторин с противораковым и противовоспалительным действием и сарментин с противотуберкулезной активностью, а также многие другие природные и синтетические (2*E*,4*E*)-диенамиды с широким спектром биологической активности [1-[(2*E*,4*E*)-дека-2,4-диеноил]пиперидин, 1-[(2*E*,4*E*)-додека-2,4-диеноил]пиперидин, (2*E*,4*E*)-N,N-диметилдека-2,4-диенамид, (2*E*,4*E*)-N,N-диметилдодека-2,4-диенамид, 4-[(2*E*,4*E*)-дека-2,4-диеноил]морфолин]. При этом образование циклических диенамидов протекает с более высокой стереоселективностью (содержание (*E*,*E*)-изомера ≥ 98%) [36, 37].

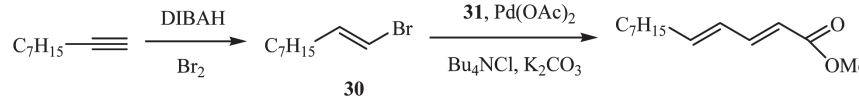


Пеллиторин

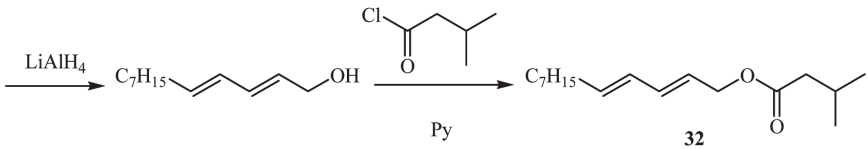


Сарментин

Более дешевые винилбромиды также оказались эффективными электрофильными партнерами в реакции Хека. На основе безфосфиновой реакции Хека (1*E*)-1-бромнон-1-ена **30** с метилакрилатом **31** в присутствии основания и тетрабутиламмонийхлорида осуществлен стереоселективный синтез (2*E*,4*E*)-додека-2,4-диен-1-илизовалерата **32** – основного компонента масла корневища эхинацеи пурпурной (*Echinacea purpurea*), обладающего выраженным иммуномодулирующим, антимикробным, противовирусным, противовоспалительным и детоксикационным действием [38].



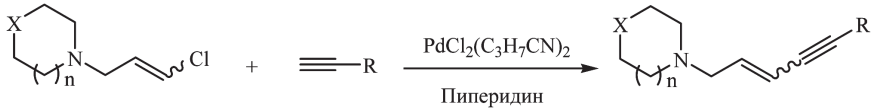
30



32

Сопряженный ениновый фрагмент входит в состав фармакозначимых соединений (например, противораковых средств), феромонов и других биологически активных веществ. Среди большого разнообразия известных методов создания C_{sp2}-C_{sp}-связи Pd-Cu-катализируемое сочетание винилгалогенидов и терминальных алкинов (реакция Соногашира) представляется наиболее удобным и эффективным путем для создания подобных ениновых структур.

Нами разработан стереоселективный метод синтеза ряда (2*E*,4)- и (2*Z*,4)-ениновых циклических аминов **33** фармацевтического назначения на основе кросс-сочетания (2*E*)- и (2*Z*)-3-хлорпроп-2-ениламинов **34** с терминальными алкинами **35** в присутствии $PdCl_2(C_3H_7CN)_2$ и CuI в пиперидине с высокими выходами (75–95%). Использование слабо связанных нитрильных комплексов Pd и сильных органических оснований является критически важным для вовлечения малореакционноспособных винилхлоридов в каталитический цикл реакции Соногаширы [39].

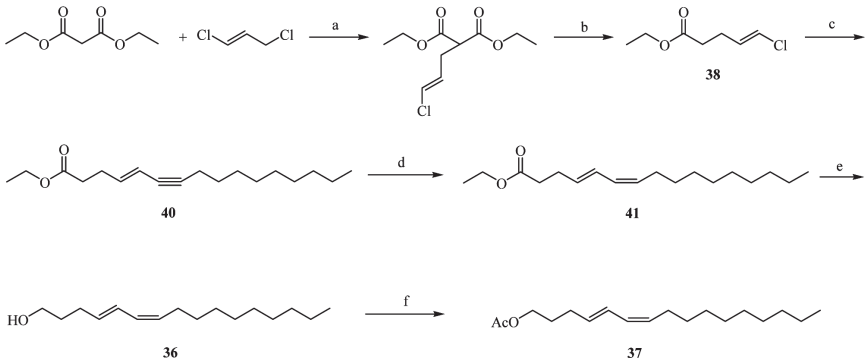


34 **35** **33**

n=0, 1; X=C, O; R=C_6H_{13}, C_5H_{11}, CH_2CH_2OH

Эта же каталитическая система была успешно применена в стереонаправленном синтезе (4*E*,6*Z*)-гексадека-4,6-диен-1-ола **36** и его ацетата **37** – компонентов полового феромона хурмяной моли *Stathmopoda masinissa*. В результате кросс-сочетания винилхлорида **38** с ундец-1-ином **39** в присутствии слабо связанного комплекса $PdCl_2(n\text{-}PrCN)_2$ и CuIв пиперидине при комнатной температуре с высоким выходом (92 %) образуется этил(4*E*)-гексадец-4-ен-6-иноат **40**. Стереоселективное восстановление тройной связи енина **40** под действием активированного Zn(Cu/Ag) приводит к соответствующему (4*E*,6*Z*)-диеновому эфиру **41**. Заключительные стадии восстановления $LiAlH_4$ и ацетилирования дают соответствующие спирт **36** и ацетат **37** [40].

Аналогичным путем получен этил(4E)-тридец-4-ен-6-иноат – предшественник некоторых низкомолекулярных биорегуляторов, в том числе феромонов насекомых, имеющих структуру сопряженных ениновых и диеновых кислот, спиртов и ацетатов [41].

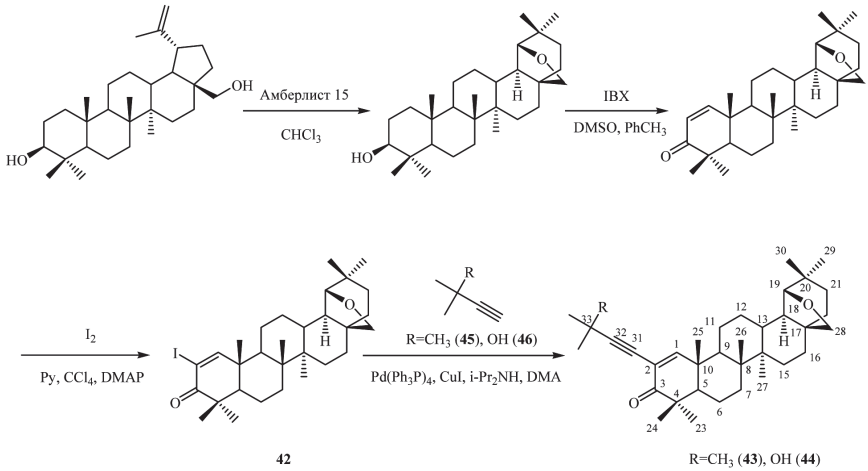


a – K_2CO_3, 18-краун-6, CH_3CN; b – LiCl, H_2O, NMP, 140–150 °C; c – ундец-1-ин (**39**), $PdCl_2$(n-PrCN)$_2$, CuI, пиперидин; d – Zn(Cu/Ag), MeOH/H_2O; e – $LiAlH_4/Et_2O$; f – AcCl, Py

Химическая модификация широко распространенного в природе и легко выделяемого в чистом виде растительного тритерпеноида бетулина является перспективным направлением в создании новых фармакозначимых соединений. Производные бетулина (бетулиновая кислота, ее эфиры и амиды, аллобетулин) обладают широким спектром лекарственного действия (противоопухолевого, анти-ВИЧ, противоязвенного, гиполипидемического, гепатопротекторного, желчегонного и др.). Учитывая повышенную цитотоксическую активность 2-функционализированных пентациклических тритерпеноидов и противораковые свойства фармакофорных ениновых фрагментов, нами разработан эффективный подход к синтезу 2-ацетиленовых производных 19β,28-эпокси-18α-олеан-1-ен-3-онана основе реакции Соногашира 2-иод-19β,28-эпокси-18α-олеан-1-ен-3-она с алкинами.

Исходный 2-иод-19β,28-эпокси-18α-олеан-1-ен-3-он **42** получен изомеризацией легко доступного бетулина до аллобетулина в присутствии Амберлист 15, окислением аллобетулина до 19β,28-эпокси-18α-олеан-1-ен-3-она под действием IBX и DMAP-катализируемым иодированием полученного енона.

Для получения целевых енинов **43**, **44** 2-иод-19β,28-эпокси-18α-олеан-1-ен-3-он **42** вовлекался в Pd-катализируемое кросс-сочетание с 3,3-диметилбут-1-ином **45** и 2-метилбут-3-ин-2-олом **46**. Использование стандартных $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ и $Pd(MeCN)_2Cl_2$ в качестве катализаторов

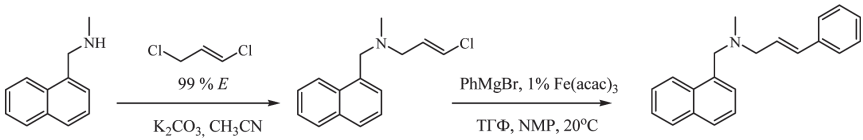


и *i*-Pr2NH, пиперидина и Cs_2CO_3 в качестве оснований приводит к низким выходам енинов вследствие неполной конверсии субстрата и (или) образования побочных неидентифицированных продуктов и осмоления. Максимальные выходы (72–77%) были получены при использовании каталитической системы $Pd(PPh_3)_4$/CuI/DIPEA в N,N-диметилацетамиде. Таким образом, протекающая в мягких условиях реакция Соногашира может служить эффективным методом введения ацетиленовых фрагментов во второе положение цикла А пентациклических тритерпеноидов [42].

К основным недостаткам современных методов кросс-сочетания относятся необходимость использования коммерчески недоступных изомерно чистых винилиодидов и бромидов, высокая стоимость используемых катализаторов (в основном соединения Pd, Pt, Ru, Re), труднодоступность все более и более сложных лигандов, а также дорогостоящая и трудоемкая процедура очистки фармацевтических субстанций от следов токсичных платиновых металлов. Поэтому весьма перспективной становится замена традиционных каталитических систем на активные, дешевые, малотоксичные, экологически безопасные и не требующие лигандов соли железа. Наиболее эффективными электрофильными партнерами в Fe-катализируемом кросс-сочетании с реагентами Гриньяра являются дешевые винилхлориды, стойкие к побочным реакциям элиминирования и металл-галогенного обмена.

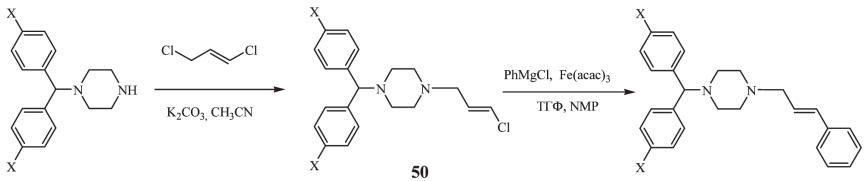
Постоянный интерес к разработке новых и оптимизации существующих методов синтеза аллиламинов вызван их распространенностью в природе и широким использованием в медицине. Нами на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания стереохимически чистых 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с реагентами Гриньяра создан общий метод синтеза (*E*)- и (*Z*)-аллиламинов, в том числе фармацевтического назначения [43].

С использованием данного подхода нами разработан эффективный метод синтеза нафтифина (коммерческое название «Экзодерил») – широко известного лекарственного препарата, применяющегося в медицине для лечения различных микозов. Кросс-сочетание (*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-иламина **47**, полученного аллилированием *N*-метил-1-нафталин-1-илметиламина **48** (*E*)-1,3-дихлорпропеном, с фенилмагнийбромидом в присутствии 1 мол % Fe(acac)3 в смеси ТГФ и NMP приводит к нафтифину **49** с выходом 89% и стереоселективностью 98 % [43].



48 **47** 80 %, 99 % *E* **49** (нафтифин) 89 %, 98 % *E*

С использованием на ключевой стадии Fe-катализируемого кросс-сочетания винилхлоридов **50** с фенилмагнийхлоридом разработаны эффективные альтернативные методы синтеза промышленных лекарственных препаратов – блокаторов кальциевых каналов циннаризина **51** [44] и его более активного фторсодержащего аналога флунаризина **52** [45]. Данные препараты применяются для улучшения мозгового кровообращения при лечении мигрени, головокружений и вестибулярных нарушений.

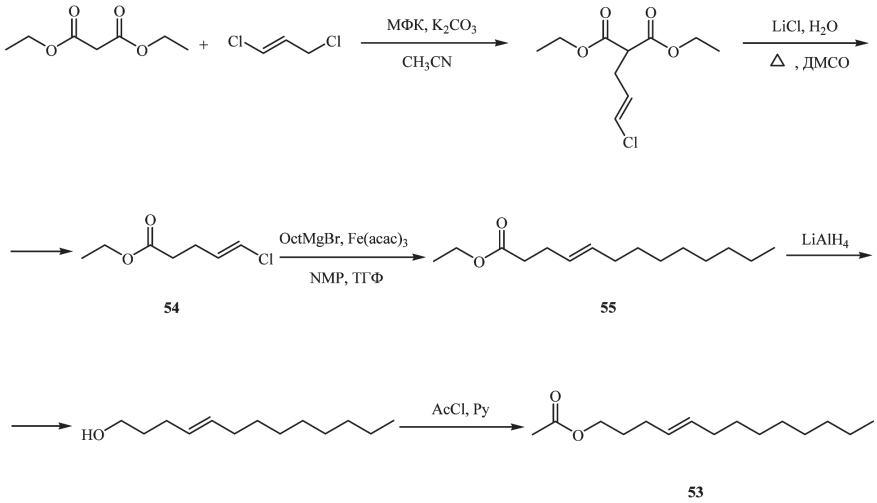


50

X=H, циннаризин (**51**), 90 %, 98 % *E*

X=F, флунаризин (**52**), 89 %, 98 % *E*

Fe-каталитическое кросс-сочетание оказалось отличным инструментом и в синтезе экономически важных феромонов насекомых-вредителей. Осуществлен стереоселективный синтез (4*E*)-тридец-4-ен-1-илацетата **53** – полового феромона томатной моли *Keiferialycopersicella* (особо опасного вредителя пасленовых), на ключевой стадии которого впервые реализовано Fe-катализируемое кросс-сочетание этил(4*E*)-5-хлорпент-4-еноата **54** с октилмагний-бромидом.

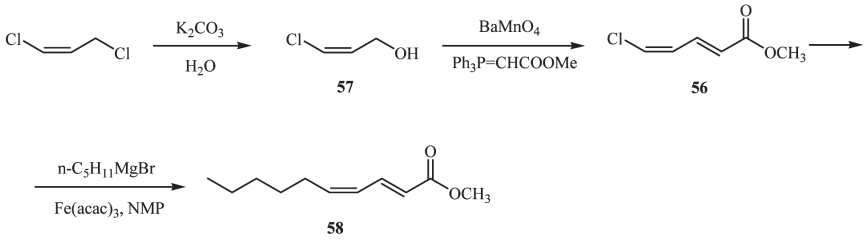


54 **55** **53**

Реакция протекает стереоспецифично с 72% выходом продукта кросс-сочетания – этил(4*E*)-тридец-4-еноата **55** [46].

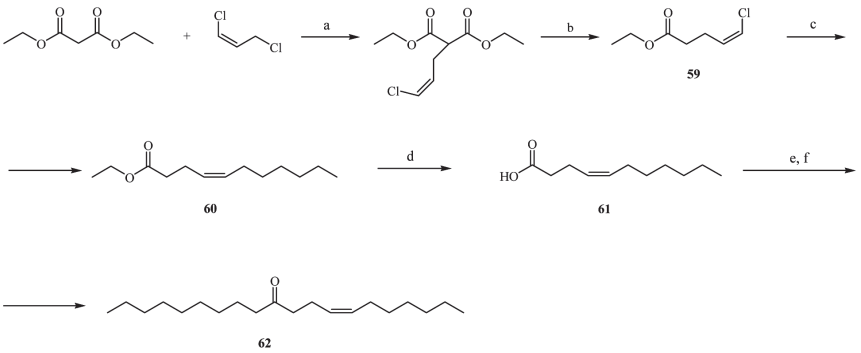
На основе Fe-катализируемого кросс-сочетания метил-(2*E*,4*Z*)-5-хлорпента-2,4-диеноата **56**, полученного однореакторным окислением-олефинированием легко доступного (2Z)-3-хлорпроп-2-ен-1-ола **57**, с *н*-пентилмагнийбромидом осуществлен стереоселективный синтез метил-(2*E*,4*Z*)-дека-2,4-диеноата **58**. Данный 1,3-диен идентифицирован в качестве основного компонента половых феромонов обыкновенного гравера *Pityogenes chalcographus* (опасного вредителя леса на большей части территории РФ) и фасолевой зерновки *Acanthoscelides obtectus* (серьезного вредителя зернобобовых культур). Кросс-сочетание винилхлорида **56** с *н*-пентилмагнийбромидом в присутствии каталитических количеств Fe(acac)$_3$

в смеси ТГФ и *N*-метилпирролидона при комнатной температуре приводит к целевому метил-(2*E*,4*Z*)-дека-2,4-диеноату **58** с выходом 78 % [47].



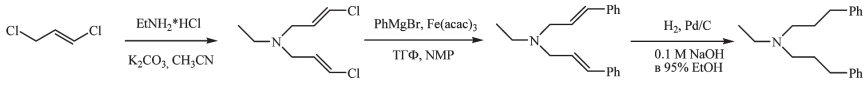
Аналогичным путем синтезирован этил-(2*E*,4*Z*)-дека-2,4-диеноат – хорошо известное соединение под названием грушевый эфир (Pear Ester), выделенное из Bartlett pears (*Pyruscommunis*) и определяющее специфический вкус этих фруктов. Грушевый эфир находит широкое применение в качестве ароматизатора в пищевой промышленности и парфюмерии, а также является эффективным аттрактантом для борьбы с яблоневой плодожоркой (*Cydia pomonella*) [48].

Соли железа показывают также высокую эффективность в катализе кросс-сочетания хлорангидридов кислот с реагентами Гриньяра. Так, с использованием двух последовательных реакций кросс-сочетания винилхлорида **59** с гексилмагнийбромидом с образованием



a – K_2CO_3, 18-краун-6, CH_3CN; b – LiCl, H_2O, NMP, 140–150 °C; c – $C_6H_{13}MgBr$, $Fe(acac)_3$, NMP, ТГФ; d – KOH, C_2H_5OH; e – $SOCl_2$, DMF; f – $C_9H_{19}MgBr$, $Fe(acac)_3$, ТГФ

этил(4Z)-ундец-4-еноата **60** и полученного из последнего хлорангидрида (4Z)-ундец-4-еновой кислоты **61** с нонилмагнийбромидом осуществлен синтез (13Z)-эйкоз-13-ен-10-она **62**. Этот непредельный кетон в смеси с минорным компонентом (12Z)-нонадец-12-ен-9-оном в соотношении 20:1 идентифицирован как половой феромон персиковой плодожорки *Carposina niponensis* – опасного вредителя фруктов, поражающего плоды груши, яблони, абрикоса, персика, сливы, айвы и многих других культурных и диких плодовых растений косточковых и семечковых пород [49].



63 **65** **64**

Впервые успешно использовано двойное Fe-катализируемое кросс-сочетание бис-[(2*E*)-3-хлорпроп-2-ен-1-ил]этиламина **63** с фенилмагнийбромидом на ключевой стадии синтеза альверина **64**. Этот широко известный релаксант гладкой мускулатуры применяется в качестве спазмолитика при дискинезии желчных путей, пилороспазме, спастическом колите и дисменорее.

Кросс-сочетание винилхлорида **63** с 3.6 экв. фенилмагнийбромида в присутствии 2 мол % $Fe(acac)_3$ в ТГФ при комнатной температуре приводит к бис-[(2*E*)-3-фенилпроп-2-ен-1-ил]этиламину **65** с выходом 55 %. Введение в реакцию наиболее применяемых лигандов – N-метилпирролидона или ТМЭДА заметно повышает эффективность Fe-катализируемого сочетания, причем в присутствии 10 мол % последнего был получен максимальный выход амина **65** (80 %). Кроме низкой стоимости и доступности Fe-катализатора к основным преимуществам разработанного метода синтеза альверина относятся использование только дешевых промышленно доступных реагентов [(*E*)-1,3-дихлорпропена (побочного продукта производства аллилхлорида), бромбензола и гидрохлорида этиламина] [50].

Таким образом, в обзоре рассмотрены ключевые подходы к синтезу ряда фармакозначимых субстанций, лекарственных препаратов и средств защиты растений на основе металлокатализируемого кросс-сочетания для регио- и стереонаправленного создания углеродного скелета и биокаталитических систем для энантиоселективного формирования хиральных центров. Вследствие

ограниченности объема в обзоре представлены лишь некоторые из последних разработок кафедры биохимии и технологии микробиологических производств, тем не менее, приведенные примеры свидетельствуют о значительном синтетическом потенциале этих подходов в регио- и стереонаправленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов.

Литература

1. *Faber K.* Biotransformations in organic chemistry. – Heidelberg Dordrecht London New York: Springer, 2011. – 423 p.

2. *Goswami A., Stewart J.D.* Organic synthesis using biocatalysis.– Elsevier Inc., 2016. – 430 p.

3. *Зорин В.В., Петухова Н.И., Халимова Л.Х.* Регио- и стереоселективная биотрансформация органических соединений // Панорама современной химии России. Современный органический синтез. – М.: Химия, 2003. – С. 439–462.

4. *Зорин В.В., Петухова Н.И.* Клетки микроорганизмов как катализаторы в энантиоселективной трансформации органических соединений // Панорама современной химии. Успехи органического катализа и химии гетероциклов. – М.: Химия, 2006. – С. 280–305.

5. *Зорин В.В., Петухова Н.И.* Биокаталитические системы в синтезе биологически активных веществ // Природные и синтетические биологически активные вещества. – М.: Химия, 2008. – С. 77–101.

6. *Зорин В.В., Петухова Н.И., Прищепов Ф.А., Вершинин С.С.* Кафедра биохимии и технологии микробиологических производств УГНТУ в решении задач топливно-энергетического комплекса, био- и органического синтеза // Нефтегазовое дело. – 2008. – Т. 6. – № 2. – С. 245–252.

7. *Зорин В.В., Петухова Н.И., Шахмаев Р.Н.* Перспективные направления переработки и утилизации глицерина // Российский химический журнал. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 2011. – V. 55. – № 1. – С. 77–88.

8. *Шахмаев Р.Н., Емышаева Н.В., Юдина А.В., Зорин В.В.* Хемоэнзиматический синтез (R)-дец-1-ен-3-ола // Баш. хим. ж. – 2014. – Т. 21. – № 1. – С. 79–81.

9. *Сунагатуллина А.Ш., А.У. Ишбаева, Р.Н. Шахмаев и др.* Хемоэнзиматический синтез (S)-ундекан-2-ола // Баш. хим. ж. – 2011. – Т. 18. – № 3.– С. 41–42.

10. *Шакиров А.Н., Шараева А.А., Петухова Н.И., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.* Разработка ферментативного метода получения (*S*)-ундекан-2-илацетата // Баш. хим. ж. – 2013. – Т. 20.– № 2. – С. 93–95.

11. *Коновалов А.А., Петухова Н.И., Ишмуратов Г.Ю., Харисов Р.Л., Зорин В.В.* Гидролазная активность для кинетического разделения рацемической смеси этил-3-оксибутирата // Баш. хим. ж. – 2000.– Т. 7. – № 5. – С. 34–36.

12. *Коновалов А.А., Петухова Н.И., Зорин В.В.* Разработка микробиологического метода разделения эфиров оксикислот в органической среде // Баш. хим. ж. – 2003. – Т. 10. – № 1. – С. 64–65.

13. *Халимова Л.Х., Мубараков А.И., Анкудинова Н.В., Петухова Н.И., Зорин В.В.* Поиск клеточных биокатализаторов для энантиоселективных биотрансформаций с участием азотсодержащих органических соединений // Баш. хим. ж. – 2010. – Т. 17. – № 5.– С. 21–24.

14. *Хабибуллина И.И., Лукьянова А.В., Петухова Н.И., Зорин В.В.* Исследование влияния твина 80 на рост и активность энантиоселективных биокатализаторов Bacillus sp. 77-1 и 79-54 в процессах кинетического разделения рацемической смеси втор-бутилацетата // Баш. хим. ж. – 2007. – Т. 14. – № 1. – С. 145–147.

15. *Коньшина И.И., Коньшин П.С., Петухова Н.И., Вершинин С.С., Зорин В.В.* Однореакторный хемо-энзиматический синтез R-(-)-*втор*-октанола и S-(+)-*втор*-октилацетата // Баш. хим. ж. – 2008.– Т. 15. – № 1. – С. 14–15.

16. *Хабибуллина И.И., Лукьянова А.В., Петухова Н.И., Спирихин Л.В., Зорин В.В.* Поиск методов повышения активности биокатализаторов кинетического разделения рацемических смесей эфиров вторичных спиртов // Баш. хим. ж. – 2006. – Т. 13. – № 1. – С. 92–94.

17. *Шараева А.А., Петухова Н.И., Шакиров И.Г., Зорин В.В.* Парциальное ацетилирование рацемического 1-гептен-3-ола винилацетатом в присутствии клеток морфологических диссоциантов актинобактерий *Rhodococcussp*. USPTU-21 // Баш. хим. ж. – 2013. – Т. 20. – № 4. – С. 49–53.

18. *Petukhova N.I., Kon'shina I.I., Spivak A.Yu., Odinokov V.N., Zorin V.V.* Novel Biocatalyst for Productions of S-(-)-2-[6-Benzyloxy

-2,5,7,8-Tetramethylchroman -2-yl] Ethanol–Precursor of Natural α-Tocols // Applied Biochemistry and Microbiology. – 2017. – V. 53. – № 2. – P. 187–193.

19. *Мубараков А.И., Петухова Н.И., Гареев В.М., Зорин В.В.* Поиск новых микробных биокатализаторов для энантиоселективного ацилирования гептанола-2 // Баш. хим. ж. – 2000. – Т. 7. – № 5. – С. 37–39.

20. *Зорин В.В., Петухова Н.И.* Клетки микроорганизмов в синтезе фармакозначимых биологически активных веществ // Тезисы докладов X всероссийской конференции «Химия и медицина» с молодежной научной школой (1–6 июня 2015 г.). – Уфа, 2015. – С. 136–137.

21. *Файфер Л.В., Петухова Н.И., Артемьев Д.В., Зорин В.В.* Трансформация этилацетоацетата в (R)-(-)-этил-3-оксибутират с помощью тандема биокатализаторов // Баш. хим. ж. – 2005.– Т. 12. – № 1. – С. 53–55.

22. *Харисов Р.Я., Петухова Н.И., Файфер Л.В., Давлетова А.Р., Зорин В.В., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А.* Стереоконтролируемый синтез доминикалура-I и доминикалура-II – компонентов феромона зернового точильщика RhyzopererttraDominica // Баш. хим. ж. – 2000. – Т. 7. – № 5.– С. 46–48.

23. *Харисов Р.Я., Петухова Н.И., Давлетова А.Р., Ишмуратова Н.М., Зорин В.В., Ишмуратов Г.Ю., Толстиков Г.А.* Феромоны насекомых и их аналоги. LX. Стереоконтролируемый синтез половых феромонов Drosophilamulleri и Mayetioladestructor // Журнал Академии наук Республики Узбекистан «Химия природных соединений». – 2000. – № 2.– С. 167–169.

24. *Ишмуратов Г.Ю., Газетдинов Р.Р., Выдрина В.А., Харисов Р.Я., Яковлева М.П., Муслухов Р.Р., Иманбаева О.О., Петухова Н.И., Талипова Г.Р., Зорин В.В.* Синтез производных *S*-2-алканолов и алкенолов– компонентов феромонов насекомых – из *S*-(+)-дигидромирцена и этил-3*S*-гидроксибутоноата // Вестник Башкирского университета. – 2012. – Т. 17. – № 4. – С. 1691–1699.

25. *Шакиров А.Н., Петухова Н.И., Зорин В.В.* Энантиоселективное восстановление карбонилсодержащих соединений с помощью дрожжей Pichiafermentans 87–9 // Баш. хим. ж. – 2013. – Т. 20. – № 4. – С. 59–63.

26. *Шакиров А.Н., Петухова Н.И., Дельмухаметов Р.Р., Коренева С.В., Зорин В.В.* Микробиологическое энантиоселективное

восстановление ацетофенона и его функциональных производных // Баш. хим. ж. – 2012. – Т. 19. – № 2. – С. 25–28.

27. *Шакиров А.Н., Дельмухаметов Р.Р., Петухова Н.И., Зорин В.В.* Энантиоселективное восстановление п-метоксиацетофенона с помощью дрожжей *Pichiafermentans* 87-9 // Баш. хим. ж. – 2015. – Т. 22. – № 1. – С. 72–75.

28. *Шакиров А.Н., Дельмухаметов Р.Р., Петухова Н.И., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.* Глицерин – сырье для получения биокатализатора энантиоселективного восстановления 5-гексен-2-она в (S)-5-гексен-2-ол – ключевой синтон низкомолекулярных биорегуляторов // Экологическая химия. – 2012. – Т 21. – № 3. – С. 187–192.

29. *Шакиров А.Н., Петухова Н.И., Зорин В.В.* Получение (S)-6-гептен-2-ола биовосстановлением 6-гептен-2-она с помощью клеток дрожжей *Pichiasp. 87-9* // Баш. хим. ж. – 2013. – Т. 20.– № 3. – С. 20–22.

30. *Халимова Л.Х., Митрофанов Д.В., Гареев В.М, Петухова Н.И., Зорин В.В.* Rhodococcussp.18-19 и Pseudomonassp 31-1 – новые инструменты для получения оптически активного 3-хлор-1,2-пропандиола // Баш. хим. ж. – 2000.– Т. 7. – № 5.– С. 43–45.

31. *Митрофанов Д.В., Петухова Н.И., Флехтер О.Б., Галин Ф.З., Зорин В.В.* Окисление бетулина микроорганизмами в хлорформе и двухфазной системе – буфер: хлороформ // Баш. хим. ж. – 2004. – Т. 11. – № 1. – С. 42–45.

32. *Митрофанов Д.В., Петухова Н.И., Мухитдинов Э.Р., Галин Ф.З., Зорин В.В.* Разработка метода получения бетулиновой кислоты региоселективным окислением бетулина растущими культурами микроорганизмов // Баш. хим. ж. – 2006. – Т. 13. – № 1. – С. 89–91.

33. *Петухова Н.И., Калимуллина Л.Я., Сюндюкова Ю.Р., Зорин В.В.* Биотрансформация льняного масла в липиды, обогащенные эйкозапентаеновой кислотой // Баш. хим. ж. – 2008. – Т. 15. – № 1. – С. 19–21.

34. *Петухова Н.И., Митягина А.В., Зорин В.В.* Синтез полиненасыщенных жирных кислот глицеринустойчивым грибом Mortierella-alpina ГР-1 // Баш. хим. ж.–2010.– Т. 17. – № 5.– С. 50–52.

35. *Петухова Н.И., Ландер О.В., Щербакова Д.В., Зорин В.В.* Стимулирование роста и антистрессовой устойчивости растений с помощью производных полиненасыщенных липидов гриба Mortierellaalpina ГР-1 // Баш. хим. ж. – 2013. – Т. 20. – № 1. – С. 75–78.

36. *Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Зорин В.В.* Стереонаправленный синтез природных (2*E*,4*E*)-диенамидов и их синтетических аналогов // Журнал органической химии. – 2012. – Т. 48. – № 7. – С. 913–918.

37. *Шахмаев Р.Н., Ишбаева А.У., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Стереонаправленный синтез сарментина // Журнал органической химии. – 2011. – Т. 81. – № 9 – С. 1578–1580.

38. *Ишбаева А.У., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.* Синтез (2*E*,4*E*)-додека-2,4-диен-1-илизовалерата – основного компонента масла корневища эхинацеи пурпурной // Журнал органической химии. – 2010. – Т. 46. – Вып. 2.– С. 183–184.

39. *Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.* Pd-Cu-катализируемый синтез N-(2*E*,4)- и N-(2*Z*,4)-ениновых циклических аминов // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 747–750.

40. *Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.Sh., Emyshaeva N.V., Zorin V.V.* Synthesis of (4*E*,6*Z*)-hexadeca-4,6-dien-1-ol and its acetate – components of the sex pheromone of Stathmopoda masinissa // Chemistry of Natural Compounds. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 127–129.

41. *Сунагатуллина А.Ш., Шахмаев Р.Н., Зорин В.В.* Синтез этил-(4*E*)-тридец-4-ен-6-иноата // Журнал органической химии. – 2013.– Т. 83. – № 1.– С. 156–157.

42. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Абдуллина Э.А., Зорин В.В.* Pd-катализируемый синтез 2-алкинилпроизводных 19*β*, 28-эпокси-18*α*-олеан-1-ен-3-она // Журнал органической химии. – 2017. – Т. 53. – № 11. – С. 1668–1672.

43. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Стереонаправленный синтез аллиламинов на основе Fe-катализируемого кросс-сочетания 3-хлорпроп-2-ен-1-иламинов с реактивами Гриньяра. Синтез нафтифина // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – № 3. – С. 334–342.

44. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Fe-катализируемый синтез циннаризина // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – № 1. – С. 98–100.

45. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Fe-Катализируемый синтез флунаризина и его (Z)-изомера // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 86. – № 8. – С. 1395–1398.

46. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Fe-катализируемый синтез (4*E*)-тридец-4-ен-1-илацетата – полового феромона

томатной моли (*Keiferialycopersicella*) // Журнал органической химии. – 2013. – Т. 49. – № 5. – С. 687–689.

47. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Акимова Д.А., Зорин В.В.* Fe-катализируемый синтез метил-(2e,4z)-дека-2,4-диеноата – компонента половых феромонов гравера обыкновенного и фасолевой зерновки // Журнал общей химии. – 2017. – Т. 87. – № 7. – С. 1211–1213.

48. *Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Akimova D.A., Zorin V.V.* Stereoselective synthesis of pear ester // Chemistry of Natural Compounds. – 2017. – V. 53 – № 6. – P. 1017–1019.

49. *Shakhmaev R.N., Sunagatullina A.S., Zorin V.V.* Fe-catalyzed synthesis of (13*Z*)-eicos-13-en-10-one, the main sex pheromone component of carposina niponensis // Chemistry of Natural Compounds. – 2017. – Т. 53. – № 1. – С. 128–131.

50. *Шахмаев Р.Н., Сунагатуллина А.Ш., Зорин В.В.* Альтернативный синтез альверина // Журнал органической химии. – 2017. – Т. 53. – № 6. – С. 818–820.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕХИМИИ

А. И. Габитов, Л. З. Рольник

Уфимский государственный нефтяной технический университет

В настоящее время подавляющее большинство производственных объектов химических, нефтехимических, нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятий представляют собой сложные крупномасштабные металлоемкие комплексы [1].

Актуальность исследуемой проблемы обусловлена тем, что в последние годы защита металлов от коррозии превратилась в глобальную международную задачу [2]. В результате ускорений коррозионных процессов огромны потери металла, неисчислимы экономические потери в результате аварий на трубопроводах, промышленных химико-технологических установках и т.д. Так как в промышленно развитых странах ущерб от коррозии металлов превышает 5 % национального продукта, то методы борьбы с ней необходимо рассматривать как важнейшую научно-техническую задачу [3].

В Республике Башкортостан Российской Федерации, где большой удельный вес химии и нефтехимии, борьба с коррозией также является одной из самых важных задач. К тому же значительная часть подземных коммуникаций и химико-технологического оборудования строилась в условиях, когда отсутствовали (или были слишком дорогими) материалы, не подвергающиеся коррозии [4, 5].

В настоящее время сложилось несколько направлений по борьбе с коррозией металлов [2, 6, 7, 8].

Наиболее перспективными считаются разработка, производство и применение коррозионно-стойких материалов для изготовления трубопроводов, конструкций, технологического оборудования и т. д. Учитывая высокую стоимость современных коррозионно-стойких материалов, исследователи заняты подбором наиболее стойких и экономически оправданных материалов применительно к конкретным условиям [9].

Значителен вклад науки в создание коррозионно-стойких покрытий и методов и технологий обработки поверхности материалов, подвергающихся агрессивному воздействию. В этом направлении широко известны работы по нанесению специальных составов на внутреннюю и наружную поверхность трубопроводов, реакторов и других поверхностей, контактирующих с химически агрессивными средами [9].

Весьма масштабно применение электрохимических приемов защиты технологического оборудования и трубопроводов. Однако в принципе эти приемы не уменьшают потерь металла, хотя существенно повышают надежность систем. В этом плане внимание большинства исследователей сосредоточено на создании новых конструкций анодных заземлителей, определении зоны их эффективного действия, оптимизации количества катодных станций и анодных заземлителей с целью уменьшения энерго- и металлопотерь [10].

Тщательный анализ участившихся аварий на трубопроводах и технологическом оборудовании показал, что коррозии наиболее сильно подвержены участки так называемого «напряженного состояния» металла. Дополнительные напряжения возникают на различных изгибах, искривлениях, вмятинах, в местах сварки, нарушения изоляции и т. д. Усиление коррозии металлов за счет действия механических нагрузок и технологически наследственных деформаций − механохимическая коррозия [11] − связана с проявлением механохимического эффекта, вызванного в основном изменением дислокационной структуры металла, формируемой в процессе деформации. Этот вид коррозии породил новое направление в защите металлов, краткий смысл которого заключается в комплексе мер по разработке, проектированию, изготовлению и эксплуатации трубопроводов, конструкций и технологического оборудования с целью не допустить напряженного состояния металла.

Защита металлов от коррозии ингибиторами основана на свойстве некоторых химических соединений или композиций при введении их в незначительных концентрациях в коррозионную среду уменьшать скорость коррозионного процесса или полностью его подавлять [12]. Исследование механизма ингибирующего действия различных соединений и разработка на этой основе новых ингибиторов позволяет расширить ассортимент ингибирующих композиций, найти среди них наиболее эффективные, технологичные в производстве. Развитие теоретических представлений о механизме ингибирования

коррозии металлов и прогнозирование защитных свойств веществ связаны с экспериментальными разработками в области адсорбции поверхностно-активных веществ на металлах [7, 8]. Представляется перспективным применение продуктов нефтехимии, включая полупродукты и отходы нефтехимических производств, для создания новых высокоэффективных и относительно недорогостоящих ингибиторов коррозии [2, 13]. В Уфимском государственном нефтяном техническом университете и Научно-исследовательском институте малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИРеактив) под руководством профессора Д.Л. Рахманкулова на протяжении более 25 лет проводились исследования по разработке способов получения, исследования реакционной способности и поиску путей практического применения 1,3-дигетероциклоалканов, в частности 1,3-диоксанов, 1,3-тетрагидрооксазинов и др. По результатам работ опубликованы монографии и значительное количество обзоров, более 1000 научных статей в российских и зарубежных журналах, получено около 1000 авторских свидетельств и патентов [14, 15, 16]. Одним из направлений практического использования указанных соединений является применение их в качестве ингибиторов коррозии металлов [13, 14, 17].

Для оценки механизма действия ингибиторов коррозии необходим ряд сведений, получаемых в результате коррозионно-электрохимических и адсорбционных исследований [12, 18, 19, 20, 21, 22].

Адсорбция органического ингибитора на поверхности защищаемого от коррозии металла считается [3, 18, 19] обязательным условием первой стадии их защитного действия. В процессе адсорбции важную роль играют полярные группы OH, SO_2, SO_2NH_2, SO_2NHR, SO_2NR_2, NH_2 и гетероатомы N, S и O [17]. Для изучения адсорбции наряду с экспериментальными методами применяются и теоретические [7, 23, 24, 25]. В связи с тем, что ингибиторы имеют сложный состав и не являются, как правило, индивидуальными химическими веществами, дальнейшие эксперименты проводили с использованием отдельных соединений, которые являются основными компонентами предлагаемых сложных ингибирующих композиций.

Для экспериментов применяли образцы из конструкционной стали Ст 3, углеродистой качественной стали 20 и конструкционной низколегированной стали 17Г1С. Коррозионной средой служила насыщенная сероводородом модельная среда NACE (Национальная

ассоциация коррозионистов инженеров США) [26, 27]. Коррозионные испытания проводили по общепринятой методике, приведенной в [2]. Адсорбцию органических ингибирующих композиций изучали методом исследования емкости двойного электрического слоя, возникающего на границе металл-электролит (измерения производили при помощи моста переменного тока Р-5021) [13, 28]. Поляризационные измерения проведены на неподвижном электроде в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата П-5827М. Для электрохимических измерений использовали специально разработанную электрохимическую ячейку [2, 13]. Анализ изотерм адсорбции некоторых простых эфиров 1,3-диоксолана по критерию Б.И. Подловченко и Б.Б.Дамаскина [29, 30] показал, что они могут быть описаны уравнением Темкина. При этом связь «металл – соединение» имеет хемосорбционную природу, а адсорбция – мономолекулярный характер и является практически необратимой.

Изотермы адсорбции азотсодержащих гетероаналогов описываются уравнением Фрумкина. Положительное значение аттракционной постоянной характеризует притягательное взаимодействие молекул соединений в адсорбированном слое. При этом происходит мономолекулярное заполнение поверхности.

При оценке влияния различных факторов на общее торможение коррозионного процесса ингибиторами установлено [19], что в первом приближении наиболее значительными являются блокировочный и энергетический эффекты. Блокировочный эффект заключается в уменьшении свободной доли поверхности металла, на которой протекает коррозия. При энергетическом, или ψ_1-эффекте, изменяются строение двойного электрического слоя на границе «металл – коррозионная среда» и величина ψ_1-потенциала.

Согласно [19] , о механизме торможения коррозионного процесса можно судить, сопоставляя величины степени защиты Z, логарифма коэффициента торможения γ и $\lg[\gamma(1 - \theta)]$ от θ, где θ – степень заполнения поверхности металла ингибитором.

При блокировочном, энергетическом и смешанном (т.е. при одновременном проявлении блокировочного и энергетического эффектов) эффектах торможения наблюдаются линейные зависимости Z от θ, $\lg \gamma$ от θ, $\lg[\gamma(1 - \theta)]$ от θ соответственно. Исследования показали, что при защите стали некоторыми эфирами 1,3-диоксолана степень защиты Z и θ связаны линейно, что свидетельствует о проявле-

нии блокировочного эффекта. В случае применения азотсодержащих гетероаналогов $\lg[\gamma(1-\theta)]$ линейно зависит от θ, т.е. одновременно имеют место блокировочный и энергетический эффекты.

С целью разработки корректного механизма защитного действия данной серии соединений был также проведен расчет квантовохимических параметров их молекул [31, 32]. В качестве предполагаемых индексов защитной способности рассматривали величины зарядов на атомах, потенциалы ионизации молекул, энергии низших свободных молекулярных орбиталей, количество атомов в молекуле, количество валентных электронов, дипольный момент и суммарные заряды на заместителях. Выявление значимых индексов защитной способности проводили при помощи метода группового учета аргументов (МГУА) [33, 34]. Квантовохимические расчеты позволили установить, что наибольшее влияние на степень защиты ингибитора оказывают дипольный момент, количество атомов в молекуле и число валентных электронов.

В наших исследованиях компонентный состав каждой испытуемой композиции оптимизировали по признаку максимальной защитной эффективности. В качестве значимых факторов служили концентрации компонентов в рассматриваемой композиции. Анализ уравнения регрессии позволил выявить оптимальное соотношение компонентов и в конечном итоге была предложена ингибирующая композиция, получаемая аллилированием отходов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана, применение которой в качестве высокоэффективного ингибитора коррозионно-механического разрушения строительных сталей защищено патентом Российской Федерации. Необходимо отметить, что синтез ингибитора на основе отходов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана решает и проблему их рациональной утилизации [1].

Полученные результаты позволяют достаточно обоснованно судить о механизмах действия исследованных соединений. Их высокие защитные свойства обусловлены способностью к образованию на поверхности металла эластичных адсорбционных пленок, хорошо выдерживающих воздействие различного рода нагрузок.

Адсорбционными центрами ненасыщенных соединений являются атомы кислорода диоксоланового (тетрагидрофуранового) кольца и π-связи с подвижными электронами. При адсорбции этих соединений возникает донорно-акцепторная связь между гетероатомами кольца

и вакансиями в d-зоне металла. Возможен также переход электронов металла на вакантные орбитали связей C=C. Образующийся в ходе этих процессов адсорбционный слой экранирует поверхность стали.

При адсорбции алкиловых эфиров 4-гидроксиметил-1,3-диоксолана также образуется донорно-акцепторная связь между атомами кислорода диоксоланового кольца и металла. Вероятно, определенную роль при этом играет и кулоновское взаимодействие алкильной группы с отрицательно заряженной поверхностью стали. Адсорбируемость и защитные свойства данных соединений возрастают в ряду C_4–C_{10}. Дальнейшее увеличение длины алкильного заместителя приводит к ухудшению защитных свойств соединений, что можно связать с различными стерическими эффектами. Углеводородные радикалы, направленные в сторону раствора, отталкивают активные частицы среды от поверхности стали. При этом также гасятся турбулентные потоки. Наряду с гидрофобностью обеспечивается и экранирование значительных участков поверхности.

Защитные свойства азотсодержащих соединений обусловлены проявлением эффекта внутримолекулярного синергизма. При адсорбции молекул этих соединений часть из них может адсорбироваться за счет атомов кислорода диоксоланового кольца или атома азота аминогруппы, а другая часть – в результате специфического взаимодействия полярной OH-группы с поверхностью металла. Это приводит к уменьшению сил отталкивания между молекулами ингибитора и способствует формированию более плотной защитной пленки.

Внутримолекулярный синергизм проявляется и у соединений класса оксазинов. Они хемосорбируются на поверхности металла в результате взаимодействия с ней подвижных электронов с атомами азота и кислорода. Высокие защитные свойства указанных соединений обеспечиваются вследствие совместного проявления блокировочного и энергетического эффектов торможения электродных процессов.

Высокая ингибирующая эффективность ряда замещенных карбаматов обусловлена наличием сразу нескольких адсорбционных центров – атомов азота и кислорода, а также электронов π-связей бензольного кольца и двойной связи карбонильной группы. Замедление коррозии происходит в результате блокирования поверхности металла молекулами ингибитора и возникновения при их адсорбции энергетического барьера.

Таким образом, исследование ингибирующей способности ряда соединений нефтехимии позволило установить, что соединения этого класса могут обладать высокими защитными свойствами в условиях коррозии металла под напряжением. Применение разработанных композиций в качестве ингибиторов коррозионно-механического разрушения строительных сталей защищено патентами Российской Федерации.

Литература

1. *Габитов А.И., Рольник Л.З.* Разработка оптимального состава высокоэффективной многокомпонентной ингибирующей композиции методами математического планирования эксперимента // Баш. хим. ж. – 2009. – Т. 16. – № 3. – С. 113–115.

2. *Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И. Гоник А.А., Ахияров Р.Ж., Калимуллин А.А.* Ингибиторы коррозии. Т. 4. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов. – М.: Химия, 2007. – 300 с.

3. *Кузнецов Ю.И.* Физико-химические аспекты ингибирования коррозии в водных растворах // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – № 1. – С. 79–93.

4. *Кузнецов Л.К., Габитов А.И., Рахманкулов Д.Л.* Создание системы водоподготовки города с развитым нефтехимическим комплексом. – М.: Интер, 2006. – 421 с.

5. *Кузнецов Л.К., Габитов А.И., Рахманкулов Д.Л.* Организация водного хозяйства современного промышленно развитого города. – М.: Интер, 2006. – 156 с.

6. *Вагапов Р.К.* Применение ингибиторов коррозии в нефтегазовой отрасли // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 12. – С. 26–28

7. *Кузнецов Ю.И.* Прогресс в науке об ингибиторах коррозии // Коррозия: материалы, защита. – 2015. – № 3. – С. 12–23.

8. *Кузнецов Ю.И.* Органические ингибиторы коррозии. Где мы сейчас? Ч.1. Адсорбция. Обзор // Коррозия: материалы, защита. – 2016. – № 3. – С. 25–40.

9. *Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Габитов А.И., Чанышев Р.Р.* История возникновения, становления и развития высшего нефтяного образования и науки в России. Т. 2. Защита от коррозии в деятельности высшего учебного заведения нефтяного профиля. – М.: Интер, 2007. – 392 с.

10. *Рахманкулов Д.Л., Кузнецов М.В., Габитов А.И., Зенцов В.Н., Кузнецов А.М.* Современные системы защиты от электрохимической коррозии подземных коммуникаций. – Уфа: Реактив, 1999. – 232 с.

11. *Гутман Э.М.* Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1981. – 271 с.

12. *Розенфельд И.Л.* Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.

13. *Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Латыпова Ф.Н.* Ингибиторы коррозии. Т. 3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии. – М.: Интер, 2005. – 346 с.

14. *Вильданов Ф.Ш., Злотский С.С., Латыпова Ф.Н., Мазитов Р.М., Удалова Е.А., Шавшукова С.Ю.* Д. Л. Рахманкулов – выдающийся ученый и организатор науки и образования. – М.: Интер, 2009. – 488 с.

15. *Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М.* Химия и технология 1,3-диоксациклоалканов // Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. Т. 5. – М.: ВИНИТИ, 1979. – 287 с.

16. *Рахманкулов Д.Л., Караханов Р.А., Злотский С.С., Кантор Е.А., Имашев У.Б., Сыркин А.М.* Успехи химии 1,1–диалкоксиалканов // Итоги науки и техники. Сер. Технол. орган. веществ. Т. 7. – М.: ВИНИТИ, 1983. – 232 с.

17. *Габитов А.И.* Итоги и перспективы в теории и практике борьбы с коррозией. − Уфа: Реактив, 1998.− 122 с.

18. *Иванов Е.С.* Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

19. *Решетников С.М.* Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986. – 144 с.

20. *Антропов Л.И.* Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.

21. *Кеше Г.* Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы.– М.: Металлургия, 1984. – 400 с.

22. *Скорчеллетти В.В.* Теоретические основы коррозии металлов.– Л.: Химия, 1973. – 264 с.

23. *Белоглазов Г.С., Белоглазов С.М.* Защита от коррозии и наводороживания стали органическими ингибиторами: эксперименталь-

ные и квантово-химические исследования // Вестник Балтийского федерального университета им. И.Канта. – 2013. – Вып. 1. – С. 30–38.

24. *Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В.* Ингибирование сероводородной коррозии сталей триазолами // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 5. – С. 28–35.

25. *Тронова Е.А., Алцыбеева А.И., Бурлов В.В.* Исследование зависимости ингибирующей и адсорбционной способности олеамидов и солей аминов и олеиновой кислоты от расчетных физико-химических параметров // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 10. – С. 23–28

26. *Вигдорович В.И., Стрельникова К.О.* Некоторые методические аспекты изучения сероводородной коррозии стали // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 4. – С. 23–27.

27. *Ковалюк Е.Н., Горевая М.А.* Кинетика сероводородной коррозии легированных сталей // Вестник Ангарского государственного технического университета. – 2015. – № 9. – С. 20–23.

28. *Цыганкова Л.Е., Есина М.Н., Чугунов Д.О.* Исследование ингибирования коррозии стали в среде NACE, содержащей H_2S и CO_2, методами импедансной спектроскопии и поляризационного сопротивления // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 6. – С. 24–32.

29. *Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В.* Адсорбция органических соединений на электродах. – М.: Наука, 1968. – 334 с.

30. *Подловченко Б.И., Дамаскин Б.Б.* О возможности разграничения адсорбционных изотерм, основанных на отталкивательном взаимодействии и неоднородности поверхности // Электрохимия. – 1972. – Т. 8. – № 2. – С. 29.

31. *Бугай Д.Е., Габитов А.И., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Комплексный механоэлектрохимический подход к созданию ингибиторов коррозии металлов под напряжением //Доклады Академии Наук СССР. – 1989. – Т. 305. – № 4. – С. 887–889.

32. *Бугай Д.Е., Габитов А.И., Бреслер И.Г., Рахманкулов Д.Л., Паушкин Я.М.* Использование квантовохимических индексов защитной способности ингибиторов коррозии приинтерпретации механизма защитного действия // Доклады Академии наук СССР. – 1990. – 314, № 2. – С. 384–386.

33. *Ивахненко А.Г.* Индуктивный метод самоорганизации моделей сложных систем. – Киев : Наукова думка, 1982. – 296 с.

34. *Ивахненко А.Г., Степашко В.С.* Помехоустойчивость моделирования. – Киев: Наукова думка, 1985. – 216 с.

РЕГУЛИРУЕМЫЙ СИНТЕЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ МНОГОЦЕЛЕВОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ю.И. Пузин, П.Ю. Пузин, Б.Н. Мастобаев

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Получение новых полимерных материалов на основе промышленно важных (со)полимеров путем их модификации продолжает привлекать внимание многих исследователей. Такие материалы в зависимости от использованных (со)полимера и модификатора часто приобретают новые важные эксплуатационные свойства, например, растворимость (набухание) в полярных или неполярных растворителях, в том числе в воде. Это существенно расширяет области применения таких реагентов, в частности, в нефтедобыче и нефтехимии, создании поверхностно-активных веществ, а также решении проблемы утилизации полимерных материалов.

Развитие методов регулирования радикальной полимеризации привело к внедрению приемов комплексно-радикальной полимеризации в научно-исследовательскую и производственную практику [1]. Широкое изучение каталитических инициирующих систем показало, что в данном случае появляется возможность регулирования не только протекания самого процесса полимерного синтеза, но и свойств получаемого полимера, и, что особенно важно, его микроструктуры, играющей важнейшую роль в осуществлении реакций модификации макромолекул.

В качестве веществ, переводящих радикальную полимеризацию в режим комплексно-радикального процесса, активно изучаются, во-первых, различные гетероорганические соединения азота [2], серы [3], фосфора [4] и других элементов. Во-вторых, это и металлорганические соединения различного строения, особенно металлоценовые [5, 6]. Оба эти направления ведут к регулированию как протекания процесса полимерного синтеза, так и молекулярной массы, полидисперсности и некоторых важных физико-химических свойств полученного полимера, например, термостабильности.

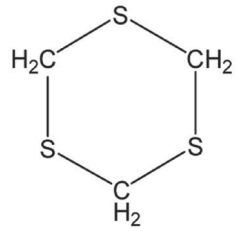
Поэтому мы использовали регулируемый синтез полимеров заданного строения для получения полимерных образцов с целью их дальнейшей модификации.

1. Регулируемый синтез полиметилметакрилата с использованием 1,3,5-тритиана

Органические соединения серы широко используются для регулирования процессов полимеризации [3, 7]. Исследование их влияния показало, что они регулируют кинетические параметры процесса, участвуя как в инициировании [7, 8], так и в росте и обрыве (передаче) цепей [7–9], а также меняют молекулярно-массовые характеристики и микроструктуру получаемых полимеров [10, 11].

При этом наибольший интерес представляют органические сульфиды, содержащие в α-положении к атому серы атомы углерода с подвижными атомами водорода [3, 7–8]. В их присутствии меняются не только параметры процесса, но и микроструктура синтезируемого полимера [11].

Мы провели изучение влияния 1,3,5-тритиана на процесс радикальной полимеризации. 1,3,5-тритиан (ТТ) (тритиоформальдегид, триметилен-1,3,5-трисульфид), имеющий следующую структуру:



, содержит геминальные метиленовые группы, способные к превращениям при формировании ОВС.

При изучении полимеризации метилметакрилата (ММА) при температуре 50 °С, инициированной пероксидом бензоила (ПБ), в присутствии 1,3,5-тритиана обнаружено, что начальная скорость процесса W_0 практически не зависит от концентрации добавки. При повышении температуры процесса до 60–75 °С зависимость начальной скорости полимеризации от концентрации тритиана проходит через максимум (табл.1), который приходится на соотношение $[ТТ]_o$:$[ПБ]_o$=1:1. При дальнейшем повышении количества тритиана W_o снижается.

Аналогично зависит от температуры и среднечисленная молекулярная масса полимера (табл. 1): при температуре 50 °С с увеличением концентрации тритиана она меняется незначительно, а при температурах 60 и 75 °С – заметно понижается. Важно, что полидисперсность полиметилметакрилата (ПММА), синтезированного в присутствии трисульфида при 75 °С, в отличие от температур синтеза 50 и 60 °С снижается.

Таблица 1.

Зависимость скорости полимеризации ММА от концентрации ТТ и молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Инициатор [ПБ]=1×10^{-3} моль/л

Температура, °С	[ТТ] $\times10^3$, моль/л	$W_0\times10^3$, моль/(л×мин)	$M_w\times10^{-3}$	$M_n\times10^{-3}$	M_w/M_n
50	0	1,7	2950	1430	2,0
	0,5	1,7	2920	1450	2,0
	1,0	1,7	2960	1470	2,0
	2,0	1,7	2940	1450	2,0
60	0	3,9	2010	1000	2,0
	0,25	4,4	1890	940	2,0
	0,5	4,2	1590	790	2,0
	1,0	4,2	1600	790	2,0
	2,0	3,6	1580	780	2,0
75	0	12,1	1160	580	2,0
	0,25	13,8	980	580	1,7
	0,5	13,0	960	570	1,7
	1,0	11,6	900	560	1,6
	2,0	11,6	880	550	1,6

По полученным данным рассчитана эффективная энергия активации полимеризации в присутствии 1,3,5-тритиана, которая равна 64 ± 4 кДж/моль, что ниже, чем в случае инициирования только ПБ (80 ± 4 кДж/моль). Следовательно, в присутствии тритиана процесс полимеризации энергетически более выгоден.

При изучении полимеризации ММА, инициированной азодиизобутиронитрилом (АИБН) – наиболее инертным к присутствию многих веществ-добавок инициатором, – оказалось, что в присутствии тритиана существенно увеличивается скорость полимеризации ММА на всем протяжении процесса. При этом молекулярно-массовые характеристики ПММА меняются весьма своеобразно (табл.2): среднемассо-

вая молекулярная масса M_w увеличивается с увеличением содержания ТТ в полимеризующейся смеси; аналогично растет и среднечисленная масса M_N, но при этом полидисперсность полимера заметно снижается. Можно видеть, что наименьшая полидисперсность наблюдается у полимера, полученного при эквимольном соотношении АИБН и ТТ (1:1). При этом среднечисленная молекулярная масса полимера, полученного при 50 °С, падает, а при 60 и 75 °С – растет. К тому же, при температуре синтеза 75 °С полидисперсность полимера снижается, что свидетельствует о взаимодействии добавки с радикалом роста.

Таблица 2.

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, полученного при инициировании 1×10^{-3} моль/л АИБН и в присутствии ТТ

Температура синтеза, °С	$[TT]\times10^3$, моль/л	$M_w\times10^{-5}$	$M_n\times10^{-5}$	M_w/M_n
50	0	26,7	13,2	2,0
	0,5	25,3	12,7	2,0
	1,0	25,6	12,7	2,0
	2,0	24,4	11,9	2,0
60	0	15,4	7,8	2,0
	0,25	18,4	9,3	2,0
	0,5	18,2	8,9	2,0
	1,0	17,6	8,8	2,0
	2,0	16,4	8,4	2,0
75	0	7,5	4,8	2,0
	0,25	7,6	5,1	1,8
	0,5	8,8	5,2	2,0
	1,0	7,2	5,5	1,6
	2,0	9,6	6,3	1,8

Эффективная энергия активации полимеризации, инициированной АИБН в присутствии тритиана, оказалась равной 55±4 кДж/моль, что значительно ниже, чем в его отсутствии.

Таким образом, процесс полимеризации метилметакрилата в присутствии тритиана протекает по комплексно-радикальному механизму. При этом при использовании пероксидного инициатора тритиан реагирует прежде всего с ним, а в случае неперекисного инициатора на первый план выходит взаимодействие с радикалом роста.

2. Сополимеризация метилметакрилата и малеинового ангидрида в присутствии 1,3,5-тритиана

Другим активно развивающимся направлением исследований в области регулируемого синтеза (со)полимеров является использование органических соединений металлов, прежде всего металлоценовых. В их присутствии процесс радикальной полимеризации переходит в режим «живых» цепей [3, 12].

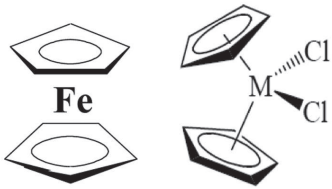
Исследования последних лет показали [14–17], что металлоцены железа, титана, циркония и других переходных металлов активно влияют на процессы радикальной полимеризации, инициированной, прежде всего, пероксидными инициаторами [16, 17], обеспечивая многократное ускорение процесса и приводя к существенному росту термостабильности [18], упорядочению микроструктуры и сужению молекулярно-массового распределения полимера [19–20].

Металлосодержащие соединения активны в полимеризации за счет, прежде всего, способности к донорно-акцепторному взаимодействию как с инициатором, особенно пероксидным [14–17], так и с первичными радикалами и/или радикалами роста цепи [15, 21]. О возможности таких взаимодействий в случае ферроцена свидетельствуют и квантово-механические расчеты [22].

Логично предположить, что металлоцены могут влиять и на протекание процесса сополимеризации, особенно если один из сомономеров способен вступать в донорно-акцепторное взаимодействие с ними. Это позволило бы активно регулировать процессы сополимеризации мономеров, особенно малоактивных (например, малеинового ангидрида), и дало бы возможность получить промышленно важные полимерные продукты.

Имеется лишь несколько работ по применению металлоценовых инициирующих систем для сополимеризации. Так, сообщалось [23], что ферроцен эффективно инициирует (без добавления других инициаторов) термо-сополимеризацию стирола с малеиновым ангидридом. Показано влияние ферроцена и цирконоцендихлорида на скорость и константы сополимеризации метилметакрилата со стиролом [24]. Эти данные свидетельствуют об участии указанных металлоценов в элементарных стадиях реакции; но оценка влияния условий процесса (температура, состав мономерной смеси и т.д.) не проведена.

В связи с этим установление взаимосвязи между составом и строением металлоценовой инициирующей системы, условиями процесса сополимеризации и микроструктурой синтезируемых полимеров, изучение механизма процесса способствуют развитию как общей теории комплексно-радикальной и ионно-координационной полимеризаций, так и получению сополимеров определенного состава. Мы провели исследование процесса сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом, инициированного металлоценовыми системами на основе пероксида бензоила и следующих металлоценов (схема 1): ферроцена (ФЦ), титано- (ТЦ), цирконо- (ЦЦ) и гафноцендихлоридов (ГЦ).



M = Ti; Zr; Hf

Схема 1. Строение металлоценов

Процесс сополимеризации изучали при температуре 60 ºС; в качестве инициатора использовали пероксид бензоила, взаимодействие которого с металлоценовыми соединениями активно изучается в последнее время [20, 22].

Оказалось, что в присутствии исследованных металлоценов выход сополимера существенно возрастает (рис. 1), причем наибольший он в присутствии титаноцендихлорида, несколько ниже – в присутствии цирконоцендихлорида, и наименьший из исследованных трех соединений – в присутствии ферроцена.

На основе кинетических зависимостей были рассчитаны значения скорости и энергии активации сополимеризации (табл. 3). Видно, что изменение температуры закономерно влияет на скорость сополимеризации; при этом скорость наиболее заметно увеличивается в случае ферроцена. Значения энергии активации сополимеризации свидетельствуют о том, что она существенно падает в присутствии металлоценов, что открывает возможность низкотемпературного

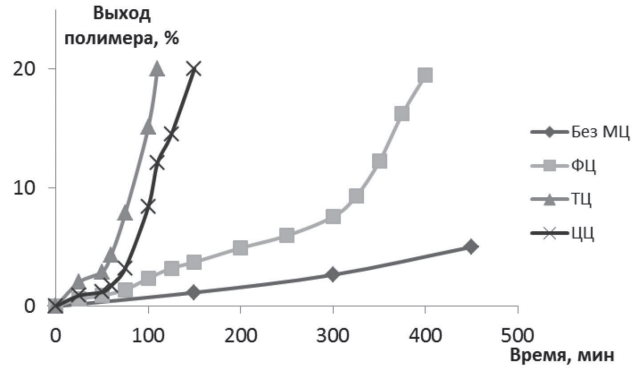


Рис. 1. Выход сополимера стирол – малеиновый ангидрид во времени в присутствии металлоценов. T = 60 ºC; инициатор 2×10^{-3} моль/л ПБ; состав мономерной смеси 1:1 (мольн. доли); соотношение пероксид:металлоцен = 1:1 (мольн.)

синтеза сополимера. Важно, что процесс обработки данных базируется на классической теории радикальных процессов. Это было обнаружено ранее [16, 20–22] для процессов гомополимеризации, инициируемых системами «пероксид бензоила – металлоцены».

Состав полученного сополимера оценивали по интенсивности характеристических полос поглощения звеньев стирола (ν =1450 $см^{-1}$) и малеинового ангидрида (ν = 1785 $см^{-1}$) в ИК спектрах по описанной методике [25]. Результаты приведены в табл. 4.

Видно, что в присутствии металлоценов титана и циркония содержание ангидридных элементарных звеньев в сополимере заметно выше, чем в эталонном образце, а ферроцен несколько снижает содержание ангидридных групп. Это связано, видимо, с тем, что ферроцен сильно влияет на скорость полимеризации виниловых мономеров, в том числе стирола [15–16]. Поэтому в присутствии ферроцена возможно дополнительное обогащение растущей полимерной цепи звеньями стирола.

Металлоцены титана и циркония, в свою очередь, в меньшей степени влияют на скорость гомополимеризации стирола, но значительно – на микроструктуру виниловых полимеров, что свидетельствует об их участии в процессах комплексообразования. Видимо, значительное взаимодействие малеинового ангидрида с этими металлоценами и приводит к обогащению сополимера ангидридными звеньями.

Таблица 3

Кинетические данные по сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом при различных температурах. Инициатор 2×10^{-3} моль/л ПБ; состав мономерной смеси 1:1 (мольн. доли)

Параметр	T, ºC	Металлоцен				
		Без добавки	Fe	Ti	Zr	Hf
Малеиновый ангидрид						
Скорость сополимеризации, $\times10^2$, %/мин	50	0,30	0,93	5,33	1,95	1,71
	60	0,77	1,90	8,10	3,61	3,38
	70	1,91	3,98	13,92	6,96	6,27
Энергия активации, ± 0,5 кДж/моль		84,3	68,5	44,4	58,9	55,3

Таблица 4

Данные по составу сополимеров стирола и малеинового ангидрида

Металлоцен, использованный в синтезе	Полоса поглощения ν, мм		Соотношение интенсивностей полос поглощения
	1785 $см^{-1}$	1450 $см^{-1}$	
Ферроцен	77	18	4,3:1
Титаноцендихлорид	108	15	7,2:1
Цирконоцендихлорид	77	14	5,5:1
Эталон (промышленный)	56	12	4,7:1

Таким образом, исследованные металлоцены активно взаимодействуют с малеиновым ангидридом, способствуя его участию в процессах комплексно-радикальной сополимеризации. Металлоценовые инициирующие системы могут быть использованы для проведения сополимеризации малеинового ангидрида со стиролом. В их присутствии обеспечивается высокая скорость процесса, а сополимер обогащается ангидридными элементарными звеньями.

3. Модификация полученных (со)полимеров

Анализ литературных данных по химическим реагентам, применяемым для борьбы с образованием асфальто-смолистых парафиновых отложений (АСПО), показывает, что сополимерные материалы, в структуре которых можно сочетать как неполярные последовательности

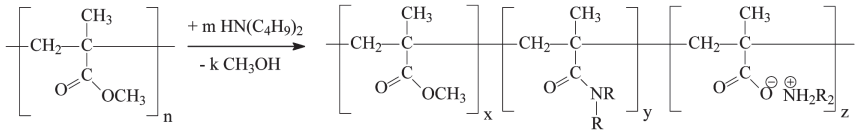
звеньев, так и полярные, способные к дальнейшей модификации, являются перспективными ингибиторами образования АСПО. Мы провели модификацию полученных сополимеров с целью получения реагентов, способных препятствовать появлению АСПО. Для модификации использовали образцы синтезированного в присутствии инициирующих систем с участием 1,3,5-тритиана полиметилметакрилата. Их характеристики представлены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристики образцов ПММА, использованных для модификации

№	Условия синтеза			Молекулярная масса MW ×10^{-3}	Полидисперсность MW/MN	Микроструктура, %, синдио/ гетеро/изо
	T, °C	[Инициатор]$_o$, ×10^3, моль/л	[Тритиан]$_o$, ×10^3, моль/л			
1	60	ПБ, 1,0	0	2010	2,0	56/ 42/ 2
2	60	ПБ, 1,0	2,0	780	2,0	59/ 36/ 5
3	75	ПБ, 1,0	0	1160	2,0	53/ 44/ 3
4	75	ПБ, 1,0	2,0	880	1,6	59/ 36/ 5
5	60	АИБН, 1,0	0	1540	2,0	56/ 42/ 2
6	60	АИБН, 1,0	2,0	1640	2,0	60/ 35/ 5
7	75	АИБН, 1,0	0	750	2,0	54/ 44/ 2
8	75	АИБН, 1,0	1,0	550	1,6	60/ 35/ 5

Переамидирование ПММА дибутиламином проводили по известному методу аммонолиза [26]. Схему реакции можно представить следующим образом:



где R = н-C_4H_9-; m = y+z; k = n-x.

За ходом модификации можно проследить по изменению содержания дибутиламина в реакционной смеси [27]. Некоторые полученные для исследованных образцов кинетические зависимости представлены на рис. 2.

Видно, что скорость модификации зависит от молекулярной массы полимера: у образцов с меньшей молекулярной массой она выше.

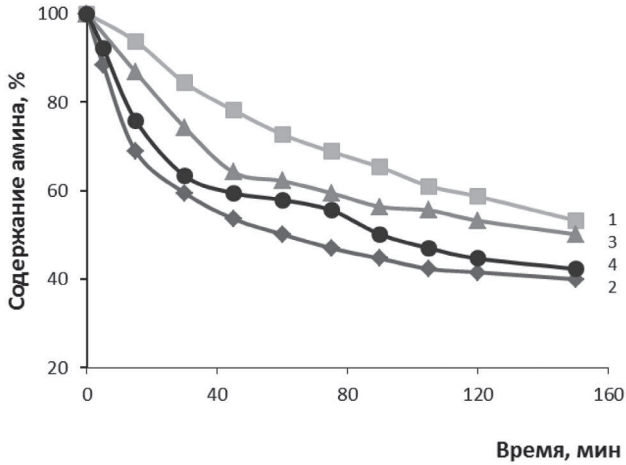
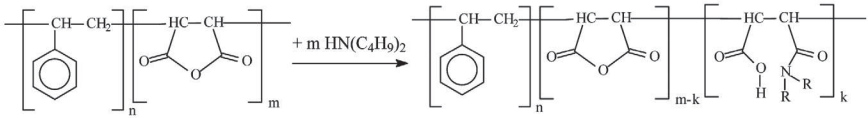


Рис. 2. Кинетические зависимости содержания дибутиламина в реакционной смеси при модификации ПММА. Номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 5

Наблюдаемые особенности протекания процесса могут быть связаны со спецификой протекания полимераналогичных реакций у полимеров [28,29]: модификация полимеров не может одновременно затрагивать все элементарные звенья макромолекулы, причем часть из них остается недоступной для реагента вследствие того, что молекула полимера в растворе находится в форме «статистического клубка». Из-за этого часть звеньев, находящихся внутри, не вступает в реакцию.

Мы провели также модификацию образцов стиромалей (СТМА), полученных нами с применением металлоценовых инициирующих систем и содержащих повышенное количество звеньев малеинового ангидрида (табл.6).

Амидирование стиромалей дибутиламином проводили аналогично образцам ПММА. Схема процесса может быть представлена следующим образом:



где R = н-C_4H_9; n ≈ m.

Таблица 6

Состав стиромалей, использованных для модификации

№	Инициирующая система с металлоценом*	Содержание звеньев МА, мольн%
1	Без металлоценов	49,72
2	Ферроцен	45,49
3	Титаноцендихлорид	76,17
4	Цирконоцендихлорид	58,71
5	Гафноцендихлорид	66,65

* Инициатор 2×10^{-3} моль/л ПБ; содержание металлоцена 2×10^{-3} моль/л; Т=60 ºС; соотношение мономеров (мольн.) 1:1

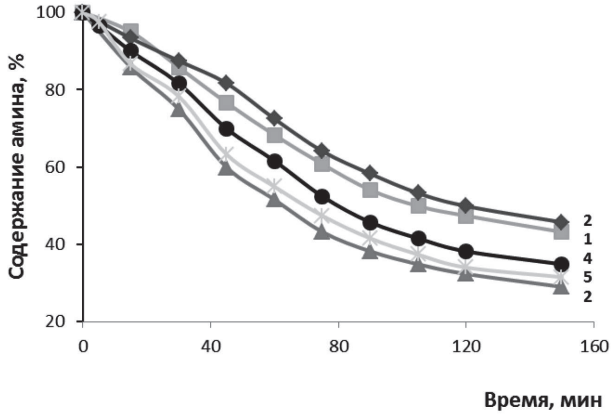


Рис.3. Кинетические зависимости содержания дибутиламина в реакционной смеси при модификации стиромаля. Номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 6

Некоторые кинетические зависимости содержания свободного дибутиламина в реакционной смеси представлены на рис. 3.

Видно, что скорость модификации зависит от содержания звеньев ангидрида в макромолекуле: чем последнее выше, тем активнее протекает амидирование. Также видно, что процесс постепенно ускоряется, что, видимо, связано с постепенным «разворачиванием статистического клубка» макромолекулы, в ходе которого модифицируемые группы становятся более доступными для превращений.

4. Ингибирование образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений модифицированными (со)полимерами

Было исследовано влияние полученных модифицированных полимеров на процесс формирования АСПО. Оказалось, что они ингибируют этот процесс. Ингибирующую активность оценивали методом «холодного стержня» [30]. Для изучения использовали нефть Федоровского месторождения НК «Сургутнефтегаз». Некоторые данные представлены на рис. 4.

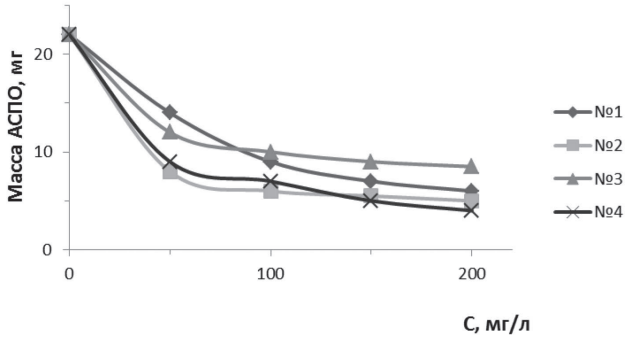


Рис.4. Зависимость массы образующихся АСПО от концентрации модифицированного дибутиламином ПММА. Номера кривых соответствуют номерам образцов, представленных в табл. 5

Видно, что полимерные добавки, полученные с участием дибутиламина, наиболее активны как ингибиторы АСПО в области небольших концентраций (до 50–100 мг/л); при дальнейшем повышении их содержания активность меняется по-разному. Так, переамидированный ПММА, полученный на основе полиметилметакрилата с повышенным содержанием изо-тактических последовательностей элементарных звеньев, оказался наиболее эффективным ингибитором формирования АСПО (например, рис.4, кривые 1 и 2). При этом, как и следовало ожидать, эффективность ингибирования образования АСПО выше, если в полимере больше азотсодержащих элементарных звеньев.

Сходное влияние на образование АСПО оказывают и модифицированные сополимеры на основе стиромалей (рис. 5). Видно, что наиболее активны в ингибировании образования АСПО сополимеры,

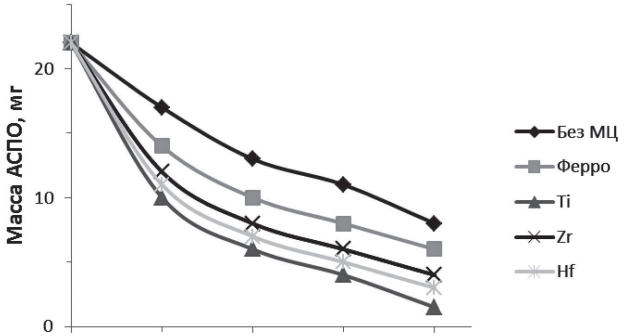


Рис.5. Зависимость массы образующихся АСПО от концентрации модифицированного дибутиламином СТМА. Характеристики полимеров представлены в табл. 6

полученные с применением титано- и гафноценов. Если учесть, что содержание азотсодержащих элементарных звеньев именно в этих сополимерах самое высокое, то можно заключить, что повышенная активность модифицированных сополимеров стирола связана с более высоким содержанием звеньев, подвергшихся амидированию.

Таким образом, проведена модификация сополимеров стирола с малеиновым ангидридом, полиметилметакрилата дибутиламином и получены продукты, оказывающие существенное ингибирующее действие на процесс формирования АСПО, что может быть связано с их комплексным действием на процесс образования кристаллов АСПО и их роста.

Литература

1. *Гришин Д.Ф., Гришин И.Д.* Современные методы контролируемой радикальной полимеризации для получения новых материалов с заданными свойствами: электронное учебное пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2010. – 48 с.

2. *Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б.* Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии гексаметилентетрамина // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химич. технология. – 2009. – Т. 52. – № 9. – С. 59–61.

3. *Puzin Yu.I., Leplyanin G.V.* Sulfur-organic initiators applied to radical polymerization // Sulfur Reports. – 1990. – T. 10. – № 1. – C. 1–22.

4. *Пузин Ю.И., Чайникова Е.М., Леплянин Г.В.* Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии соединений фосфора // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1999. – Т. 41. – № 3. – С. 399–404.

5. *Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A., Ionova I.A., Prochukhan Yu.A.* Effect of ferrocene on the radical polymerization of methyl methacrylate // Polymer Science. Series B. – 2000. – V. 42. – № 3–4. – P. 90–93.

6. *Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Кузнецов С.И., Муслухов Р.Р., Монаков Ю.Б.* Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии пероксидного инициатора, ферроцена и цирконоцендихлорида // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химич. технология. – 2007. – Т. 50. – № 2. – С. 62–65.

7. *Puzin Yu.I, Leplyanin G.V., Shaul'skii Yu.M., Tolstikov G.A.* Polymerization of vinyl monomers initiated by peroxide – geminal bis-sulphide systems // Eur.Polym. J. – 1988. – V. 24. – № 6. – P. 579–583.

8. *Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б.* 1,3,5-Тритиан в полимеризации метилметакрилата // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химич. технология. – 2011. – Т. 54. – № 5. – С. 93–96.

9. *Корчев О.И., Пузин Ю.И., Леплянин Г.В.* Особенности радикальной полимеризации метилметакрилата в присутствии геминальных сульфидов. // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 1986. – Т. 28. – № 3. – С. 468–472.

10. *Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Ионова И.А., Монаков Ю.Б.* Получение полиметилметакрилата низкой полидисперсности в присутствии 1,3,5-тритиана // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84. – № 5. – С. 844–847.

11. *Гафарова З.Р., Пузин Ю.И., Сыркин А.М.* Микроструктура полиметилметакрилата, полученного в присутствии инициирующей системы пероксид бензоила – геминальный бис-сульфид. // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химич. технология. – 2007. – Т. 50. – № 1. – С. 104–107.

12. *Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д.* Комплексно-радикальная полимеризация. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

13. *Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Фатыхов А.А., Монаков Ю.Б., Джемилев У.М.* Регулирование процесса полимеризации метилметакрилата тройными инициирующими системами // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79. – № 9. – С. 1525–1528.

14. *Пузин Ю.И., Исламова Р.М.* Инициирование комплексной полимеризации метилметакрилата в присутствии цирконоцендихлорида // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. – № 3. – С. 8–10.

15. *Сигаева Н.Н., Юмагулова Р.Х., Фризен А.К., Колесов С.В.* Комплексно-радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии металлоценов // Высокомолекулярные соединения. – 2009. – Т. 51. – № 7. – С. 1211–1213.

16. *Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A.* Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene // Eur.Polym.J. – 2001. – V. 37. – № 9. – P. 1801–1812.

17. *Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Крайкин В.А., Ионова И.А., Прочухан Ю.А.* Ферроцен в радикальной полимеризации метилметакрилата // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2000. – Т. 42. – № 4. – С. 691–695.

18. *Kraikin V.A., Ionova I.A., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B.* The effect of ferrocene addition on the molecular mass and thermal stability of PMMA // Polymer Science. Series A. – 2000. – V. 42. – № 9. – P. 1042–1045.

19. *Крайкин В.А., Ионова И.А., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б.* Влияние добавок ферроцена на молекулярную массу и термостойкость полиметилметакрилата // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2000. – Т.42. – № 9. – С. 1569–1573.

20. *Пузин Ю.И.* Исследование полимеризации метилметакрилата в присутствии диферроценила. // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2013. – № 1. – С. 6–9.

21. *Kolesov S.V., Yumagulova R.Kh., Prokudina E.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Ionova I.A.* Effect of titanocene dichloride on radical polymerization of methyl methacrylate // Polymer Science. Series B. – 2003. – V. 45. – № 1–2. – P. 13–16.

22. *Фризен А.К.* Активные центры комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров в присутствии ферроцена: дис. … канд. хим. наук. – Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 2007. – 135 с.

23. *Kuramoto N., Ogino H., Kido J., Nagai K.* Ferrocene as an effective initiator for copolymerization of styrene with maleic anhydride // J. Polym.Sci.: Polym.Chem.A. – 1995. – V. 33. – № 6. – P. 967–971.

24. *Юмагулова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б.* Радикальная сополимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии металлоценов // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 2. – С. 297–300.

25. *Yarmukhamedova E.I., Puzin Y.I., Puzin P.Y., Gafarov M.A.* Increase in the content of maleic anhydride units in a copolymer with methyl methacrylate in the presence of 1,3,5-trithiane // Russian journal of applied chemistry. – 2013. – Т. 86. – № 3. – С. 423–426.

26. *Вейганд-Хильгетаг К.* Методы эксперимента в органической химии. – М.: Химия, 1968. – 944 с.

27. *Пузин Ю.И., Мастобаев Б.Н., Пузин П.Ю., Смольникова Т.В.* Ингибирование образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений модифицированными аминами сополимерами малеинового ангидрида и стирола // Нефтегазохимия. – 2017. – № 1. – С. 36–39.

28. *Платэ Н.А., Литмантович А.Д., Ноа О.В.* Макромолекулярные реакции. – М.: Химия, 1977. – 256 с.

29. *Леплянин Г.В., Антонова Л.Ф., Пуртова М.В., Пузин Ю.И., Голодкова Л.Н., Андресон Б.А., Ивченко А.И.* Модифицирование полиметилметакрилата моноэтаноламином // Пластические массы. – 1989. – № 8. – С. 41–45.

30. *Тронов В.П.* Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. – М.: Недра, 1970. – 192 с.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ 1,3-ДИОКСАНОВ ПО РЕАКЦИИ ПРИНСА

В.С. Тухватшин, И.В. Вакулин, Р.Ф. Талипов

Башкирский государственный университет

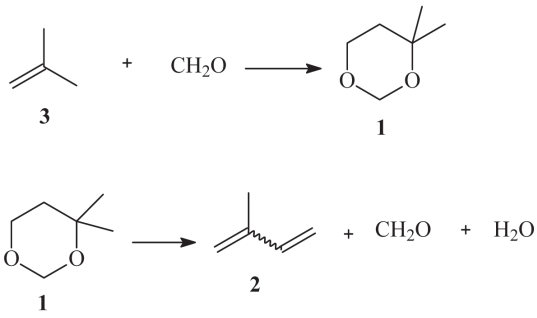
Под реакцией Принса обычно понимают кислотно-катализируемую конденсацию алкенов с альдегидами. Она представляет собой многоканальное химическое превращение (совокупность реакций электрофильного присоединения Ad_E), позволяющее синтезировать ряд практически ценных продуктов – 1,3-диоксанов, 1,3-гликолей, гидрированных пиранов, ненасыщенных спиртов [1–5]. Однако в ряде случаев многоканальность реакции Принса является недостатком в связи с образованием значительного количества побочных продуктов, например, в «диоксановом» способе производства изопрена [6–9].

Этот способ основан на получении 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД) (**1**) – ключевого полупродукта промышленного синтеза изопрена (**2**) – конденсацией водного формальдегида с 2-метилпропеном (**3**) в присутствии ортофосфорной кислоты [6–9]. Однако «диоксановый» способ производства изопрена (**2**) имеет существенный недостаток: наряду с ДМД (**1**) наблюдается образование побочных продуктов (гидрированных пиранов (**4, 5**) и др.) до 30% по массе [6].

Поэтому уточнение механизма образования 1,3-диоксанов по реакции Принса и разработка на основе полученных данных путем повышения селективности их образования представляют практический и теоретический интерес.

В 1946 г. советские ученые М.И. Фарберов и М.С. Немцов показали принципиальную возможность разработки эффективной технологии получения изопрена (**2**) «диоксановым» методом. В промышленном масштабе он был реализован в 1964 г [6].

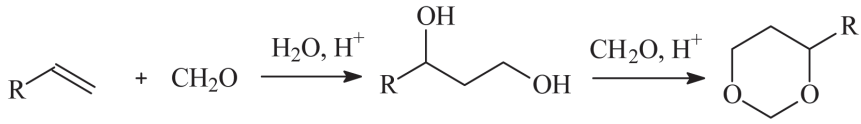
Обычно первую стадию синтеза изопрена (**2**) – образование ДМД (**1**) по реакции Принса – проводят в условиях кислотного катализа [6]. При этом отмечается недостаточно высокая селективность по целевому ДМД (**1**) из-за образования побочных продуктов реакции [10–12]. В связи с этим описано большое количество способов



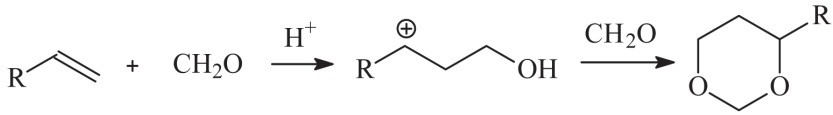
увеличения селективности образования ДМД (**1**) [13–24], что позволило повысить ее до 70%. Однако дальнейшие попытки оптимизации выхода ДМД (**1**) не привели к положительному результату, что связано, по-видимому, с многоканальностью реакции Принса [25].

Известно [26], что 1,3-диоксаны по реакции Принса могут образовываться по трем схемам:

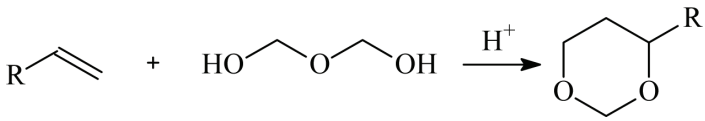
– через 1,3-диолы:



– последовательным присоединением двух молекул формальдегида (схема Прайса):



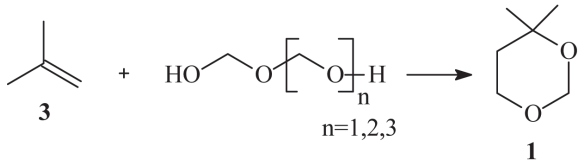
– присоединением олигомеров (димеров) формальдегида:



Ряд фактов свидетельствует в пользу того, что 1,3-диоксаны преимущественно образуются по реакции с участием олигомеров формальдегида.

Действительно, ранее было показано [27, 28], что *цис*-стереоселективное образование 1,3-диоксанов из ряда циклоалкенов может быть объяснено только участием в реакции олигомеров формальдегида.

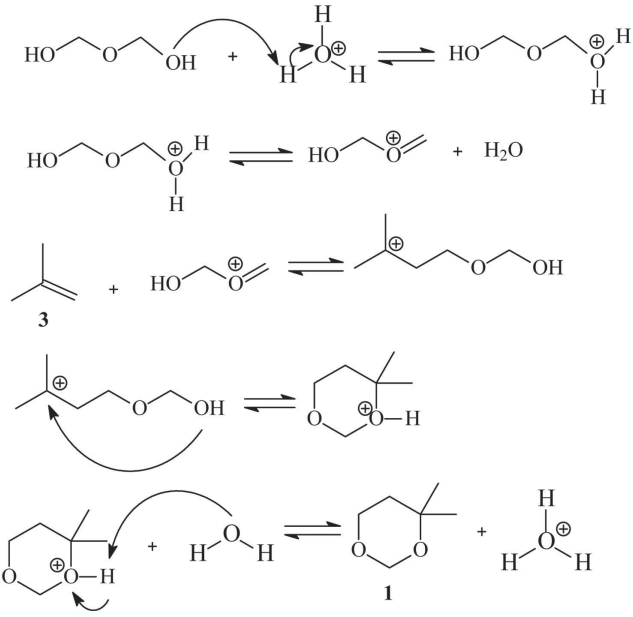
На основе кинетических экспериментов, проведенных нами на химическом факультете Башкирского государственного университета, было также доказано [29–35], что образование 1,3-диоксанов является результатом участия в реакции олигомеров формальдегида.



3 **1**

Нам удалось показать [35], что реакционная способность олигомеров формальдегида на порядок выше, чем реакционная способность мономера формальдегида.

Таким образом, механизм образования 1,3-диоксанов (в частности, ДМД (**1**)) с участием димера формальдегида может быть представлен следующей схемой:



1

Для уточнения особенностей присоединения олигомеров формальдегида по кратной связи, которое может быть описано как последовательное, псевдосинхронное или «концертное», что согласуется с экспериментальными данными о *цис*-стереоселективности реакции с участием индена, *транс*-изосафрола, *транс*-коричной кислоты и др., нами было осуществлено детальное теоретическое исследование поверхности потенциальной энергии (ППЭ) реакции Принса [36].

Квантово-химические расчеты проводились в программе PC GAMESS v7.1 с использованием приближения MP2(fc)/6-31G(d,p). В качестве модельных соединений были использованы этилен (**6**), пропен (**7**), бутен-1 (**8**), 2-метилпропен (**3**) и *транс*-2-бутен (**9**).

По результатам расчетов сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ), соответствующее образованию 4-алкил-1,3-диоксанов (**10d–14d**) из димера формальдегида и алкенов (**3, 6–9**), представляется следующим образом (рис. 1). Образующиеся на первой стадии π-комплексы (**10b–14b**) напрямую, минуя стадию образования δ-катионов, трансформируются в 1,3-диоксановые структуры (**10d–14d**) через соответствующие переходные состояния (ПС) (**10c–14c**).

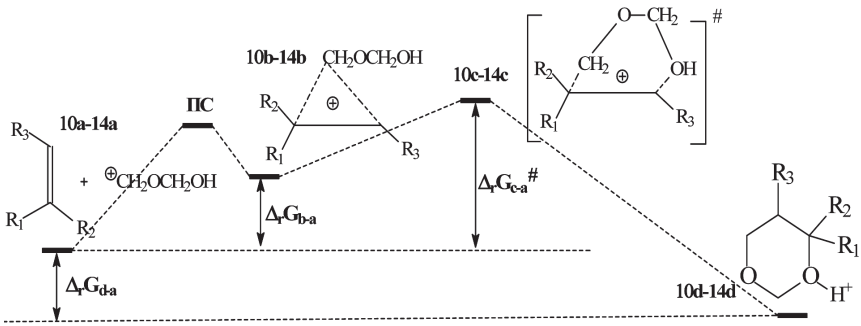


Рис. 1. Сечение ППЭ реакции Принса

В табл. 1. представлены соответствующие расчетные значения термодинамических параметров.

Таблица 1

Энергетические параметры реакций образования 1,3-диоксанов (10d–14d), кДж/моль

Алкен	$\Delta rG^{\neq}_{c\text{-}a}$	$\Delta_rG_{b\text{-}a}$	$\Delta_rG_{d\text{-}a}$	$\Delta_rG^{\neq}_{c\text{-}b}$
Этилен (**6**)	138,7	110,9	-7,4	27,7
Пропен (**7**)	99,2	92,6	-27,6	6,6
Бутен-1(**8**)	72,2	87,9	-30,5	18,5
2-Метилпропен (**3**)	66,2	36,9	-33,8	29,3
Транс-2-бутен (**9**)	114,7	67,8	-35,3	46,9

Как показали расчеты, реакция образования 1,3-диоксанов (**10d-14d**) является термодинамически выгодной. С ростом числа алкильных заместителей при кратной связи термодинамическая выгодность увеличивается. Так, для этилена (**6**) значение свободной энергии Гиббса реакции составляет -7,4 кДж/моль, тогда как для бутена-2 (**9**) эта величина уже равна -35,3 кДж/моль.

Согласно значениям энергии активации, этилен (**6**) должен труднее всего вступать в эту реакцию ($\Delta rG^{\neq}$(c-a) = 138,7 кДж/моль) и, действительно, экспериментальные примеры вовлечения этилена в реакцию Принса неизвестны. Наименьшие значения энергия активации принимает при вовлечении в реакцию терминальных алкенов – пропена (**7**) и бутена-1 (**8**) и составляет 99,2 и 72,2 кДж/моль соответственно. Для бутена-2 (**9**) и 2-метилпропена (**3**) энергия активации Гиббса несколько возрастает, что объясняется стерическими факторами. Кроме того, рассмотренный профиль ППЭ свидетельствует о том, что лимитирующей стадией реакции алкенов (**3, 6–9**) с димером формальдегида является образование π-комплекса.

Анализ результатов процедуры IRC позволяет оценить характер изомеризации π-комплексов в 1,3-диоксаны (**10d–14d**), который может быть псевдосинхронным – связи формируются последовательно, но без образования σ-катиона, или концертным, когда обе связи 1,3-диоксанового цикла формируются одновременно. Нами анализировались расстояния и порядки связей в промежуточных структурах на пути превращения ПС (**10c–14c**) в соответствующие 4-алкил-1,3-диоксаны (**10d–14d**). Степень синхронности (SE) рассчитывалась по

формуле (**1**) для структур, в которых порядок образующейся связи O_1-C_3 становится заметной величиной (табл. 2).

$$SE = BE(O_1–C_3)/BE(C_2\text{-}C_4),$$

где $BE = (BO_{TS} – BO_{Reagent})/(BO_{Product} – BO_{Reagent})$

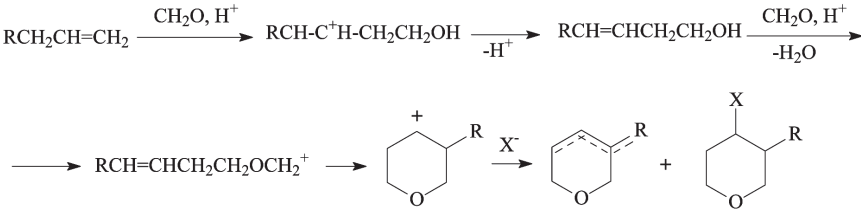
Таблица 2

Степень синхронности изомеризации π-комплекса в 1,3-диоксаны (10d-14d) по результатам процедуры IRC

Алкен	C_2-C_4		O_1-C_3		SE, %
	r, Å	BO	r, Å	BO	
Этилен (**6**)	1,811	0,529	2,526	0,071	40,2
Пропен (**7**)	1,577	0,890	2,470	0,058	8,7
Бутен-1 (**8**)	1,540	0,920	2,512	0,057	7,7
2-Метилпропен (**3**)	1,559	0,909	2,485	0,053	9,2
Транс-2-бутен (**9**)	1,591	0,884	2,529	0,051	8,6

Во всех случаях, кроме этилена (**6**), образование связи O_1-C_3 происходит с некоторым запаздыванием, и взаимодействие O_1-C_3 становится заметным, когда связь C_2-C_4 уже сформирована на 95%, поэтому степень синхронности присоединения димера формальдегида по кратной связи невелика и оценивается в 7,7–9,2%. Только в случае этилена (**6**) связь O_1-C_3 начинает образовываться одновременно со связью C_2-C_4. В этом случае степень синхронности составляет 40,2%. Однако выявить существование устойчивого σ-катиона в ходе трансформации π-комплекса не удается – сближение атомов C_3-O_1 и C_2-C_4 протекает одновременно. Поэтому изомеризацию π-комплекса в 1,3-диоксаны (**10d–14d**) можно считать псевдосинхронным процессом. Из этого следует, что присоединение димера формальдегида по кратной связи в газовой фазе или неполярных средах должно протекать как *син*-присоединение.

Интересно отметить, что превращения с участием димера формальдегида могут приводить и к гидрированным пиранам, что весьма необычно. Действительно, по литературным данным гидрированные пираны являются термодинамически более выгодными продуктами реакции Принса, чем 1,3-диоксаны. Считается, что их синтез происходит с участием мономера формальдегида через промежуточное образование γ-ненасыщенных спиртов [27, 28].



R = Alk
X = OH, OAc,Cl

Однако, согласно результатам наших расчетов, образование гидрированных пиранов возможно и с участием олигомеров формальдегида. При этом пираны, судя по значениям энергии Гиббса реакции, также является термодинамически более выгодными продуктами (табл. 3). Сечение ППЭ, соответствующее образованию гидрированных пиранов с участием димера формальдегида, может быть представлено следующим образом (рис. 2).

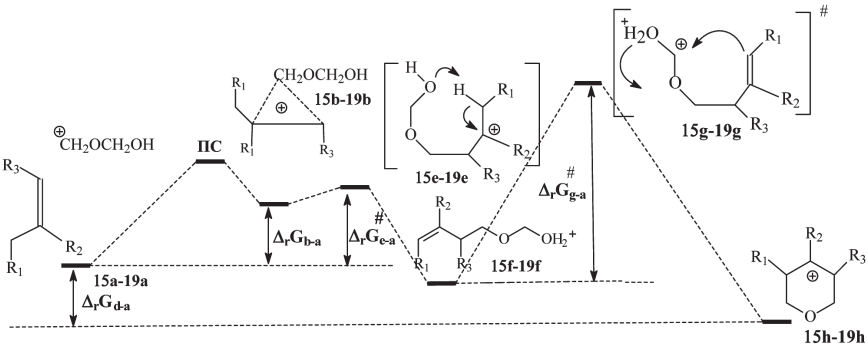


Рис. 2. Образование гидрированных пиранов из алкенов и димера формальдегида

Показано, что как и в случае 1,3-диоксанов (**10d–14d**), димер формальдегида предварительно образует с алкенами (**3, 6–9**) соответствующие π-комплексы (**15b–19b**), которые в последующем через переходное состояние (**15e–19e**) изомеризуются в σ-катионы (**15f–19f**). Важно отметить, что π-комплексы (**15b–19b**), изомеризующиеся в 1,3-диоксаны (**10d–14d**) и гидрированные пираны (**15h–19h**), имеют различное

строение. ПС (**15e–19e**), отсутствующие в случае образования 1,3-диоксанов (**10d–14d**), соответствуют переносу протона на кислород и образованию производного γ-ненасыщенного спирта (**15f–19f**). В последующем σ-катионы (**15f–19f**) через переходное состояние (**15g–19g**) трансформируются в гидрированные пираны (**15h–19h**). Расчетные значения термодинамических параметров представлены в табл. 3.

Таблица 3

Термодинамические параметры реакций образования гидрированных пиранов (15h–19h), кДж/моль

Алкен	$\Delta_r G^{\neq}_{g\text{-}f}$	$\Delta_r G^{\neq}_{e\text{-}a}$	$\Delta_r G_{b\text{-}a}$	$\Delta_r G_{h\text{-}a}$	$\Delta_r G_{f\text{-}a}$
Пропен (**7**)	152,1	86,1	80,6	-158,1	29,9
Бутен-1 (**9**)	136,8	82,3	53,7	-15,4	14,2
2-Метилпропен (**3**)	107,1	70,2	36,9	-65,2	36,9
Транс-2-бутен (**9**)	140,7	87,7	43,0	-93,1	43,8

Согласно значениям свободной энергии Гиббса, реакция образования гидрированных пиранов (**15h–19h**) с участием димеров формальдегида является термодинамически выгодным превращением. Судя по значениям энергий активации, медленнее всего в эту реакцию должны вступать пропен (**7**) и транс-2-бутен (**9**), что соответствует экспериментальным данным. Введение двух заместителей по одному концу кратной связи заметно снижает энергию активации, как это имеет место в случае 2-метилпропена (**3**). Такой характер изменения энергии активации, на наш взгляд, объясняется стерическим влиянием заместителей.

Таким образом, теоретическими и экспериментальными исследованиями нами обоснован механизм образования 1,3-диоксанов (**10d–14d**), в частности ДМД (**1**) с участием димера формальдегида. Показано, что 1,3-диоксаны (**10d–14d**),и ДМД (**1**) в том числе, являются продуктами реакции Принса, образующимися в условиях кинетического контроля [36]. Найденное соотношение свободных энергий Гиббса реакций и энергий активации (табл. 1 и 3) показывает, что образование побочных продуктов, например гидрированных пиранов (**15h–19h**), обусловлено термодинамическими факторами. Поэтому исключение их появления в реакционной смеси не может быть осуществлено тривиальным регулированием условий проведения реакции.

Кроме того, в водных растворах существует равновесие между мономером формальдегида и его олигомерами, которое не может быть сдвинуто полностью в сторону олигомеров. Поэтому с точки зрения термодинамики исключить протекание реакции Принса по каналам, соответствующим присоединению мономера формальдегида по кратной связи, представляется невозможным. Это является основной причиной того, что конденсация 2-метилпропена (**3**) и формальдегида даже в оптимальных условиях протекает с селективностью по ДМД (**1**) не выше 70% в расчете на 2-метилпропен (3). С учетом вышеизложенного возможности повышения селективности образования ДМД (**1**) за счет оптимизации условий проведения первой стадии «диоксанового» метода синтеза изопрена (**2**) следует считать практически полностью исчерпанными.

Очевидно, что при таком соотношении кинетических и термодинамических параметров реакции Принса проблема повышения селективности образования 1,3-диоксанов и, в частности ДМД (**1**), становится частным случаем решения общей фундаментальной проблемы избирательного катализа. Действительно, избирательное увеличение скорости образования 1,3-диоксанов за счет преимущественного вовлечения в реакцию с алкенами именно олигомеров формальдегида, а не мономера, будет сопровождаться изменением соотношения продуктов реакции Принса и повышением селективности образования 1,3-диоксанов.

В связи с этим нами предлагается подход, базирующийся на разработке высокоселективных катализаторов синтеза ДМД (**1**). Он основан на сочетании двух основных взаимодополняющих факторов: образовании 1,3-диоксанов внутримолекулярной стабилизацией карбокатиона с участием олигомеров формальдегида (циклическое переходное состояние) [все остальные варианты взаимодействия приводят к образованию побочных продуктов реакции, таких как пираны] и возможности применения элементов молекулярного импринтинга для создания высокоселективных катализаторов синтеза ДМД (**1**).

Действительно, методы молекулярного импринтинга могут быть использованы для создания высокоселективных катализаторов [37]. Суть их заключается в следующем: во-первых, квантовохимическими методами устанавливается геометрия переходного состояния реакции; во-вторых, подбирается устойчивая молекула

(молекулярный шаблон), по геометрическим параметрам подобная переходному состоянию; в-третьих, в присутствии молекулярного шаблона формируется трехмерно сшитый полимерный материал; в-четвертых (на заключительной стадии) из полимера отмывают молекулярный шаблон с образованием полостей, являющихся каталитическими центрами. В итоге удается приготовить высокоселективные катализаторы, которые могут быть использованы даже в энантиоселективном синтезе. Однако эти катализаторы по целому ряду причин не могут быть использованы в промышленном производстве.

Нами впервые предлагается новый алгоритм разработки высокоселективных катализаторов, которые могут быть использованы в промышленном масштабе, с использованием элементов метода молекулярного импринтинга. Так же как и в классическом подходе, на первой стадии квантово-химическими методами устанавливается геометрия переходного состояния. Вместо поиска молекулярного шаблона и формирования трехмерно сшитого полимерного материала на последующей стадии методами молекулярной динамики исследуется взаимодействие «замороженного» переходного состояния с имеющимися пористыми материалами, которые могут быть использованы как гетерогенные керамические (синтетические цеолиты) и углеродсодержащие (нанотрубки) катализаторы. В случае геометрического подобия пор исследуемого материала и «замороженного» переходного состояния и наличия значительного взаимодействия между ними пористый материал экспериментально исследуется на каталитическую активность.

Предлагаемый алгоритм был реализован на примере реакции Принса, для которой нами с использованием высокоточных неэмпирических приближений были определены строения переходных состояний различных каналов протекания реакции. В частности, нами были установлены структуры переходных состояний соответствующих реакциям образования алкилзамещенных 1,3-диоксанов, алкилзамещенных гидрированных пиранов, алкилзамещенных гидрированных фуранов [36]. Полученные структуры использовались в качестве молекулярных зондов для определения характера их стабилизации в полостях цеолитов элементного состава $Ca_x[Al_{2x}Si_yO_z]\cdot nH_2O$ и углеродных нанотрубок с диаметром до 20Å [38–41]. Нами показано, что зависимость энергии стабилизации переходных состояний от диаметра полости имеет ярко выраженный экстремум, при этом

максимум стабилизации переходных состояний конкурирующих реакций наблюдается при различных значениях диаметров полости углеродных нанотрубок – 9,4Å в случае 1,3-диоксанов и 10,9Å в случае гидрированных пиранов. Аналогичные зависимости получены и для цеолитов с максимумом стабилизации при 5,1–5,4 Å.

Полученные зависимости экспериментально подтверждены [42–43] исследованием формальной кинетики взаимодействия 2-метилпропена (3) с формальдегидом в присутствии керамических (синтетических цеолитов КА, NaA, CaA, CaX, NaX с диаметром пор 3–9Å) и углеродсодержащих (нанотрубок с диаметром пор 7–11Å и стеклоуглерода) пористых материалов и ортофосфорной кислоты.

На первом этапе исследования нами были определены основные кинетические параметры конденсации 2-метилпропена (3) с формальдегидом в присутствии синтетических цеолитов, углеродных нанотрубок (CNT) и стеклоуглерода (табл. 4). Реакцию проводили в присутствии 5% мас. фосфорной кислоты и 5% мас. синтетических цеолитов при 75 ºС в избытке 2-метилпропена (**3**).

Таблица 4

Зависимость констант скоростей расходования формальдегида от диаметра пор введенного пористого материала (5% мас., 75 °С)

	d, Å	k (CH_2O), $\times 10^5$ моль*л/с
H_3PO_4	–	0,88±0,03
КА	3	1,61±0,07
NaA	4	7,47±0,44
CaA	5	5,11±0,28
CaX	8	2,54±0,12
NaX	9	2,23±0,10
CNT	7–11	7,20±0,40
Стеклоуглерод	–	12,00±0,90

Установлено, что кинетические кривые расходования формальдегида при конденсации 2-метилпропена (**3**) с формальдегидом в присутствии цеолитов КА, NaA, CaA, CaX, NaX удовлетворительно (R = 0,98–0,99) линеаризуются в координатах 1/c − t, что свидетель-

ствует о втором порядке реакции по формальдегиду. Значения констант скоростей расходования формальдегида приведены в табл. 4.

Из представленных данных следует, что зависимость констант скоростей расходования формальдегида от размеров пор цеолитов носит экстремальный характер с максимумом при 4Å, что достаточно хорошо согласуется с расчетными данными (5,1–5,4 Å).

Также рассчитаны значения констант накопления ДМД (**1**) по реакции 2-метилпропена (**3**) с формальдегидом в присутствии синтетических цеолитов (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость констант скоростей накопления ДМД от диаметра пор синтетического цеолита (5% мас., 75 °С)

Катализатор / (со)катализатор	d, Å	k (ДМД), × 10^4 $с^{-1}$
H_3PO_4 / -	–	4,23±0,22
H_3PO_4 / KA	3	4,92±0,25
H_3PO_4 / NaA	4	10,51±0,63
H_3PO_4 / CaA	5	11,12±0,73
H_3PO_4 / CaX	8	6,21±0,31
H_3PO_4 / NaX	9	6,27±0,38
H_3PO_4 / CNT	7–11	7,50±0,48
H_3PO_4 / Стеклоуглерод	–	13,20±0,79

Определены значения энергий активаций при взаимодействии 2-метилпропена (**3**) с формальдегидом в присутствии ортофосфорной кислоты (111 кДж/моль), синтетического цеолита NaA (81 кДж/моль) и углеродных нанотрубок (92 кДж/моль). Данные значения меньше (на 10–21 кДж/моль) энергии активации для аналогичной реакции, проводимой только лишь в присутствии ортофосфорной кислоты, что свидетельствует о том, что пористые материалы способны оказывать каталитический эффект на расход формальдегида и накопление ДМД (**1**) в рассматриваемой реакции. При этом изменение размеров пор синтетических цеолитов способно оказывать влияние и на селективность образования ДМД (**1**). Наибольшая скорость образования ДМД (**1**) наблюдается в случае применения NaA и CaA с диаметром пор 4 и 5Å. Гидрированные пираны (**4,5**) преимущественно

образуются ($k = 3{,}8 \cdot 10^{-4} c^{-1}$) в случае использования цеолита CaX с диаметром пор 8Å.

Таким образом, нами установлено, что зависимость констант скоростей расходования формальдегида и накопления ДМД (**1**) от диаметра пор цеолитов носит экстремальный характер, что согласуется с расчетными данными. Синтетический цеолит NaA проявляет наибольший каталитический эффект, что связано с оптимальным значением размера его пор (4 Å). Следовательно, каталитическая активность цеолитов в реакции Принса определяется не только их химическим составом, но и геометрическими параметрами.

На следующем этапе исследований с применением синтетических методов выявлена зависимость конверсии формальдегида, выхода и селективности образования ДМД (**1**) от размера пор и природы пористого материала, используемых при конденсации формальдегида с 2-метилпропеном (**3**) (табл. 6).

Таблица 6

Значения конверсий формальдегида, выхода и селективности образования ДМД (1) (опыты в лаборатории ФГБОУ ВО БашГУ)

Катализатор / (со)катализатор	Конверсия CH_2O, %	Выход ДМД на превращенный CH_2O, %	Селективность, %
H_3PO_4 / -	27	36	67
H_3PO_4 / NaA	24	41	89
H_3PO_4 / CaA	22	44	96
H_3PO_4 / CaX	22	13	50
H_3PO_4 / CNT	33	65	100
H_3PO_4 /Стеклоуглерод	34	67	100

Результаты опытов по выявлению влияния природы пористого материала и размера его пор на выход и селективность образования ДМД (**1**) были подтверждены в лаборатории гомогенных процессов научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим» (табл. 7).

Таким образом, согласно экспериментальным данным, использование керамических (синтетических цеолитов NaA с диаметрам пор 4 Å или CaA с диаметрам пор 5 Å) пористых материалов позволяет

Таблица 7

Значения конверсий формальдегида, выхода и селективности образования ДМД (1) (опыты в лаборатории научно-технологического центра ПАО «Нижнекамскнефтехим»)

	Конверсия CH_2O, %	Конверсия *i*-C_4H_8, %	Выход ДМД на превращенный CH_2O, %	Выход ДМД на превращенный *i*-C_4H_8, %	Селективность, %
H_3PO_4	26	27	50	53	88
NaA	16	26	55	59	89
CaA	16	16	51	69	96
Стеклоуглерод	48	77	67	84	93

увеличить селективность образования ДМД (**1**) до 89%, а углеродсодержащих (стеклоуглерода или углеродных нанотрубок с диаметром пор 7–11 Å) – до 96% соответственно.

Литература

1. *Adams D.R., Bhatnagar S.P.* The Prins reaction // International Journal of Methods in Synthetic Organic Chemistry. – 1977. – № 10. – P. 661–673.

2. *Шепелевич И.С., Кочнева О.А., Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г.* О единой схеме образования 1,3-диоксанов по реакции Принса в воде и трифторуксусной кислоте // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2000. – Т. 43. – № 1 – С. 88–89.

3. *Yadav J.S., Subba Reddy U.V., Subba Reddy B.V.* Stereoselective synthesis of tetrahydropyran-tetrahydrofuran (THP-THF) core of (+)-muconin via Prins cyclization // Tetrahedron Letters. – 2014. – V. 29. – № 55. – P. 3860–3863.

4. *Yadav J.S., Subba Reddy U.V., Subba Reddy B.V., Jayasudhan Reddy Y., Sivasankar Reddy N.* Three-component synthesisof 2-aryl-4-arylthio-tetrahydro-2H-pyrans via the Prins-cyclization // Tetrahedron Letters. – 2009. – V. 50. – P. 2877–2880.

5. *Biermann U., Lützen A., Metzger J.O.* Synthesis of Enantiomerically Pure 2,3,4,6–Tetrasubstituted Tetrahydropyrans by Prins–Type Cycliza-

tion of Methyl Ricinoleate and Aldehydes // European Journal of Organic Chemistry. – 2006. – P. 2631–2637.

6. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. – М: Наука, 2002. – 696 с.

7. *Кирпичников П.А., Лиакумович А.Г., Победимский Д.Г. Попова Л.М.* Химия и технология мономеров для синтетических каучуков. – Л: Химия, 1981. – 264 с.

8. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 592 с.

9. *Огородников С.К., Идлис Г.С.* Производство изопрена. – Л: Химия, 1973. – 295 с.

10. № 2458034 Россия. Способ переработки побочных продуктов синтеза изопрена / Дыкман А.С. ООО «НПО Еврохим». – 10.08.2012.

11. № 2447049 Россия. Способ переработки полупродуктов синтеза изопрена / Ордомский В.В., Сушкевич В.Л., Иванова И.И. ООО «УНИСИТ». – 10.04.2012.

12. № 2461538 Россия. Способ переработки метилдигидропирана и/или побочных продуктов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида / Дыкман А.С. ООО «НПО Еврохим». 20.09.2012.

13. № 2436756538 Россия. Способ получения изопрена, изобутилена и формальдегида / Коваленко В.В. ООО «Тольяттикаучук». 20.12.2011.

14. № 2255936 Россия. Способ получения диметилдиоксана / Воробьев О.Л., Синицын А.В. 10.07.2005.

15. № 2330848 Россия. Способ получения 4,4-диметил-1,3-диоксана / Кузьмин В.З., Гильмутдинов Н.Р., Сафин Д.Х., Бурганов Т.Г., Лиакумович А.Г., Милославский Г.Ю., Сахабутдинов А.Г. ОАО «Нижнекамскнефтехим». – 10.08.2008.

16. *Сафарова И.И.* Совершенствование технологии получения 4,4-диметилдиоксана-1,3 из изобутиленсодержащих фракций: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Казань: КНИТУ, 2009. – 20 с.

17. № 241441 Россия. Одностадийный способ получения изопрена / Ордомский В.В., Сушкевич В.Л., Иванова И.И., ООО «УСИНИТ». 20.06.2011.

18. № 2412148 Россия. Одностадийный способ получения изопрена / Ордомский В.В., Сушкевич В.Л., Иванова И.И., ООО «Тольяттикаучук». 20.02.2011.

19. № 2459790 Россия. Способ получения изопрена / Мазина Л.А. ЗАО «СИБУР Холдинг». 27.08.2012.

20. № 2446138 Россия. Способ получения изопрена / Ордомский В.В., Сушкевич В.Л., Иванова И.И., ООО «УНИСИТ». 27.03.2012.

21. № 2448939 Россия. Способ получения изопрена / Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Качалов Д.В., Луговкин С.Н., Комаров С.М., Чуркин В.Н., Глушаков М.И. ОАО НИИ «Ярсинтез». 27.04.2012.

22. *Юнусов Д.Ш.* Одностадийное получение изопрена из третбутилового спирта и формальдегида с электромагнитным нагревом модифицированного катализатора: автореф. дис. … канд. техн. наук. – Уфа: ФГБОУ ВО УГНТУ, 2010. – 23 с.

23. № 2417977 Россия. Способ одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием СВЧ-излучения / Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Юнусов Д.Ш., Бахонина Е.И. ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». 10.05.2011.

24. № 2417979 Россия. Способ одностадийного получения изопрена из изобутилена и формальдегида с использованием СВЧ-излучения / Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Юнусов Д.Ш., Бахонина Е.И. ГОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет». 10.05.2011.

25. *Талипов Р.Ф., Сафаров М.Г.* Реакция Принса как совокупность AdE превращений, объединенных общим названием // Башкирский химический журнал. – 1997. – Т. 4. – № 3. – С. 10–13.

26. *Талипов Р.Ф., Мустафин А.М., Талипова Г.Р., Сафаров М.Г.* О механизме образования 1,3-диоксанов по модифицированной реакции Принса // Журнал общей химии. – 1996. – Т. 66. – № 8. – С. 1382–1386.

27. *Smissman E.E., Schnettler R.A., Portoghese P.S.* Mechanism of the Prins reaction. Stereoaspects of the formation of 1,3-dioxanes // Journal of Organic Chemistry. – 1965. – V. 30. – №. 3. – P. 797–801.

28. *Волынский Н.П.* Циклоолефины в реакции Принса. – М.: Наука, 1975. – 122 с.

29. *Kupova O.Y., Vakulin I.V., Talipov R.F.* Ab initio study of 1,3-dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry. – 2013. – № 1013. – P. 57–61.

30. *Купова О.Ю., Вакулин И.В., Талипова Г.Р., Талипов Р.Ф.* Квантово-химическое изучение образования 1,3-диоксанов из димера формальдегида и алкенов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 32. – № 13. – С. 123–127.

31. *Вакулин И.В., Купова О.Ю., Талипов Р.Ф.* Квантово-химическое изучение особенностей присоединения олигомеров формальдегида к алкенам // Вестник Башкирского университета. – 2010. – Т. 15. – № 2. – С. 294–297.

32. *Купова О.Ю., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.* Квантово-химическое изучение особенностей образования 1-гидроксиметил-2-метилоксетана и 4-метил-1,3-диоксана из пропилена и димера формальдегида // Материалы VII Всероссийской интерактивной конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». – Саратов: СГУ им. Чернышевского, 2010. – С. 80.

33. *Купова О.Ю., Вакулин И.В., Талипов Р.Ф.* Квантово-химическое изучение особенностей присоединения димера формальдегида к алкенам // Материалы Всероссийской молодежной конференции «Химия поверхности и нанотехнология». – Казань: КНИТУ, 2012. – С. 91.

34. *Вакулин И.В., Талипова Г.Р., Тухватшин В.С., Купова О.Ю., Пасько П.А.* Особенности строения переходных состояний образования 1,3-диоксанов по реакции Принса // Материалы VII Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2014. – С. 148.

35. *Talipov R.F., Safarov I.M., Safarov M.G.* Kinetic of interaction of heptene-1 with formaldehyde in trifluoroacetic acid //Reaction kinetics and catalysis letters. – 1997. – V. 61. – №. 1 – P. 63–68.

36. *Вакулин И.В.* Комбинированные методы расчета при квантово-химическом моделировании многоканальных превращений: автореф. дис. … д-ра хим. наук. – Уфа: БашГУ, 2013. – 48 с.

37. *Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А.* Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – №. 10. – С. 998–1017.

38. *Vakulin I.V., Talipov R.F.* Ab initio study of 1,3- dioxanes formation from formaldehyde dimer and alkenes // Computational and Theoretical Chemistry. – 2013. – V. 1013. – P. 57–61.

39. *Vakulin I.V., Talipov R.F.* Theoretical investigation of the role of formaldehyde dimers in the Prins reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2013. – V. 110. – № 1. – P. 1–13.

40. *Vakulin I.V., Talipov R.F.* Theoretical investigation of the role of formaldehyde dimers in the Prins reaction // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2013. – V. 110. – P. 41–52.

41. *Vakulin I.V., Talipov R.F.* A theoretical investigation of the reaction mechanism for hydrogenated furan formation under Prins reaction conditions in trifluoroacetic acid medium // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2013. – V. 109. – P. 301–313.

42. *Gorski V.A., Khamitova G.G., Fassalova I.I., Yulbarisova R.R., Makaev Z.A., Ovchinikov G.A., Tukhvatshin V.S., Kraikin V.A., Talipov R.F.* Effect of porouscarbon material sadditivesontherateconsumptionofformaldehydeandtheformation of 4,4-dimethyl-1,3-dioxane by Prinsreaction // XX Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием). – Нижний Новгород: ННГУ, 2017. – С. 401.

43. *Валиев Р.И., Шамсутдинова Г.С., Хамитова Г.Г., Овчинников Г.А., Крайкин В.А., Тухватшин В.С., Талипов Р.Ф.* Влияние добавок углеродсодержащих пористых материалов на избирательность образования 4,4-диметилдиоксана-1,3 по реакции Принса // II Всероссийская молодежная конференция «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений». – Уфа: РИЦ БашГУ, 2017. – С. 140–141.

РЕАКЦИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ O- И S-АЦЕТАЛЕЙ С МЕТАЛЛОКАРБЕНАМИ

Р. М. Султанова[1,2], С.С. Злотский[1]

[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет

[2]Уфимский Институт химии – обособленное структурное подразделение ФГБНУ УФИЦ РАН

Введение

Карбены и карбеноиды, образующиеся при дедиазотировании диазосоединений проявляют высокие электрофильные свойства и легко образуют илиды с гетероатомными соединениями – основаниями Льюиса (B:). К их числу относятся эфиры, сульфиды, амины и карбонильные соединения, которые генерируют оксониевые, сульфониевые, аммониевые и карбонилилиды, соответственно (схема 1).

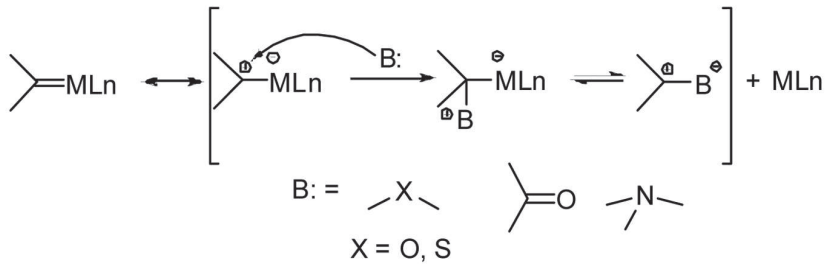


Схема 1

Наиболее распространенные реакции этих каталитически генерированных илидов включают [1,2]-гидридный сдвиг или перегруппировку Стивенса (типичную для оксониевых, сульфониевых и аммониевых илидов), [2, 3]-сигматропную перегруппировку аллилзамещенных интермедиатов и диполярное циклоприсоединение [1–6].

В химии гетероциклов наиболее успешными оказались реакции внедрения диазокарбонильных соединений по связи C-O и C-S, кото-

рые позволяют в одну стадию сформировать необходимый гетероциклический фрагмент.

Стереохимия этих превращений, как правило, определяется структурой исходного субстрата, в качестве катализаторов дедиазотирования диазокарбонильных соединений наибольшее применение нашли карбоксилаты родия или гомогенные комплексы меди, в том числе с энантиомерными лигандами.

1. Внутримолекулярные реакции

Внутримолекулярное генерирование оксониевых илидов и их последующая стабилизация представляют собой удобный способ получения разнообразных интересных и полезных кислородсодержащих гетероциклов [7, 8]. В этом аспекте определенный интерес представляют превращения циклических ацеталей, содержащих в боковой цепи диазокарбонильный фрагмент. В ранних работах Джонсон [9] исследовал реакционную способность диазокетона **1**, содержащего 1,3-диоксолановый фрагмент, и показал, что стабилизация, образующегося оксониевого илида может протекать по двум направлениям: эндоциклический [1,2]-сдвиг и α, β-фрагментация с образованием продуктов **2** и **3** соответственно (схема 2).

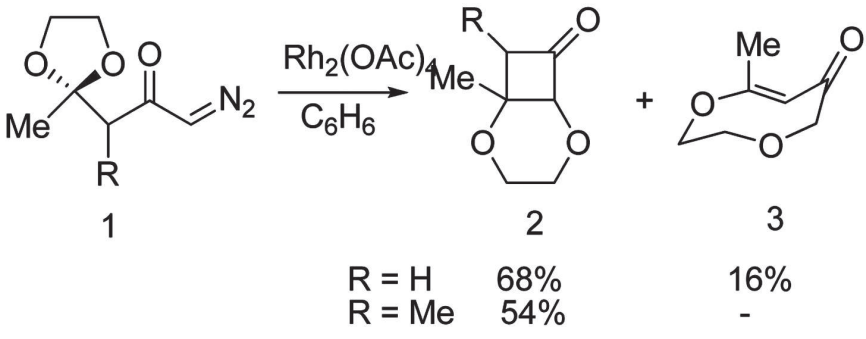


Схема 2

Наличие заместителя в α-положении к кето группе, облегчает образование бициклического продукта. Как было показано [10], трициклооксониевый илид и его бициклический цвиттер-ион, стабилизируются за счет делокализации заряда между двумя атомами кислорода, приводя к образованию конденсированного трициклического аддукта **5** в результате перегруппировки Стивенса (схема 3, путь a или a1). Проведение этой реакции в присутствии нуклеофилов позволяет получать диоксоцины **6** с выходами до 85% (схема 3, путь b)

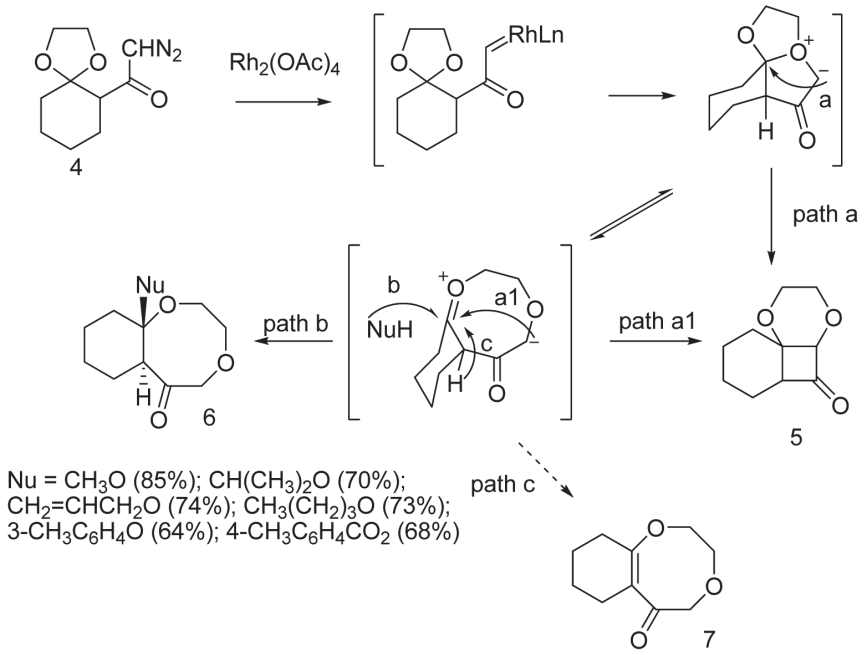


Схема 3

в виде единственных диастереоизомеров и образования возможного продукта внутримолекулярной миграции атома водорода **7** (путь c) при этом не наблюдается.

Использование в качестве нуклеофильного агента – бензальдегида и кислот Льюиса, например, Ti(*Oi*-Pr)$_4$ в присутствии родиевого катализатора [11] при дедиазотирования диазокетона **8** (схема 4) так-

же возможны параллельные процессы внедрения и расширения цикла. Аддукт **11** образуется даже при использовании 0,5 экв Ti(*Oi*-Pr)$_4$ или ClTi(*Oi*-Pr)$_3$.

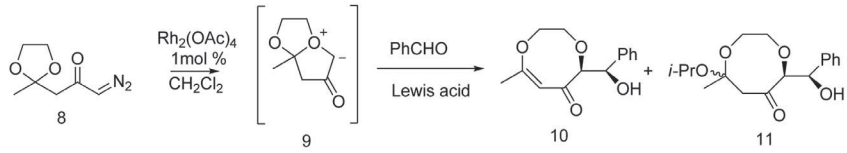
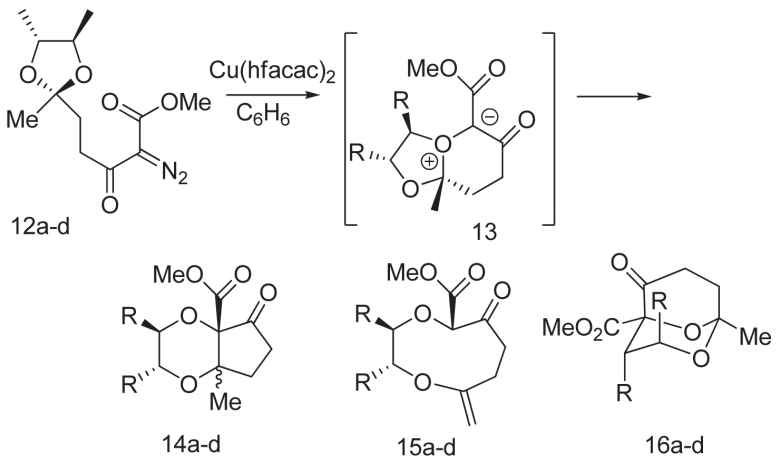


Схема 4

Эта реакция протекает с высокими выходами (до 94%) и в присутствии других α,β-непредельных, алифатических альдегидов и кетонов.

Использование стабилизирующих групп в циклоацетальном фрагменте диазокарбонильных соединений может облегчать протекание экзоциклического [1,2]-гидридного сдвига или [2,3]-сигматропной перегруппировки. При исследовании ряда функционально замещенных диоксоланов для оценки факторов, влияющих на образование илидов **13** и их реакционную способность (схема 5), [12, 13] было обнаружено, что разложение диазо кетоэфира **12**, содержащего циклоацетальный фрагмент, в присутствии Cu(hfacac)$_2$ преимущественно приводит к образованию продукта α,β-фрагментации **15a** (57%) и только 18% продукта [1,2]-сдвига **14** (схема 5). Увеличение длины углеводородного линкера между ацетальным фрагментом и диазогруппой мало влияет на эндоциклический [1,2]-гидридный сдвиг. В то время как природа заместителя в 4 и 5-ом положениях диоксоланового фрагмента оказывает определяющее влияние на стабилизацию образующегося оксониевого илида. При наличии винильного или фенильного заместителя в диоксолановом фрагменте реакция протекает исключительно с образованием бициклических 1,3-диоксацикланов **16 c,d** – продуктов экзоциклического [1,2]-гидридного сдвига с выходами до 65%.

В аналогичных условиях диазо кетоэфир **17**, содержащий 1,3-диоксановый фрагмент, при катализе трифлатом меди (II) образует циклический оксониевый илид **18**, который в результате внутримолекулярной перегруппировки приводит к бициклическому продукту **19**



a: R = H	18%	57%	-
b: R = Et	-	36 %	-
c: R = CH=CH$_2$	-	-	64%
d: R = Ph	-	-	65%

Схема 5

с количественным выходом (схема 6). В этом случае шестичленный кетальный фрагмент, по-видимому, облегчает эндоциклический [1,2]-гидридный сдвиг и способствует селективной миграции аномерного третичного атома углерода и высокому выходу конечного продукта.

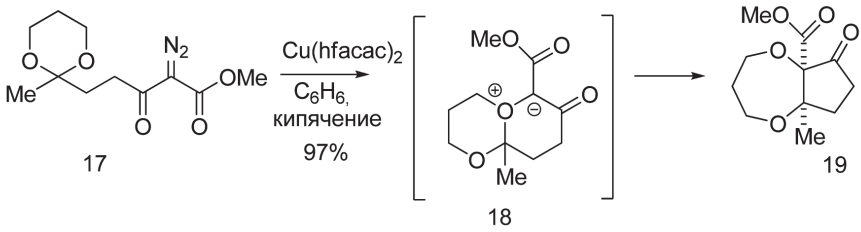


Схема 6

Влияние кетального фрагмента протекание внутримолекурного каталитического дедиазотирования диазокарбонильных соединений было показано на примере субстрата **20** (схема 7) [12], где преимущественно наблюдалось образование конденсированных структур типа **21**. Авторами был сделан вывод о том, что увеличение размера кольца кетального фрагмента способствует протеканию эндоциклического [1,2]-гидридного сдвига и образованию гексагидро-3а*H*-бензо[*f*] циклопента[*b*][1,4]диоксоцина 21 (схема 7).

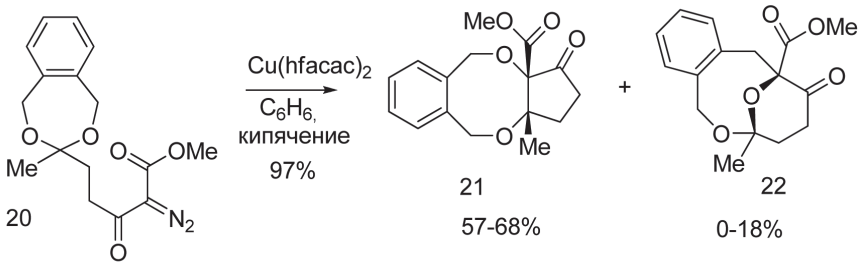
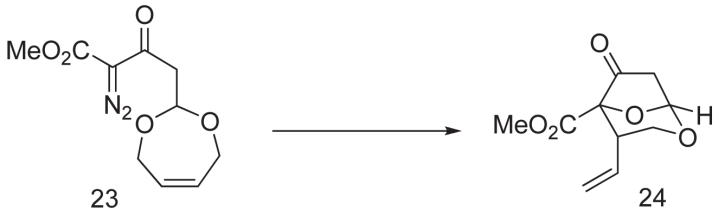


Схема 7

Однако, далее было найдено, [14] что региоселективность внутримолекулярного дедиазотирования диазокетоэфтров, содержащих циклоацетальный фрагмент, существенно зависит не только от размера циклоацетального фрагмента, но и от типа используемого катализатора. Так, при обработке ацетатом родия диазокетоэфира **23**, полученный из метилацетоацетата, был получен бициклический лактон **24** – продукт экзоциклического [1,2]-гидридного сдвига промежуточного *O*-илида, с хорошим выходом (схема 8). Применение в данном синтезе хирального катализатора на основе родия – Rh_2(*S*-TBSP)$_4$, оказалось не эффективным. Выход **24** снизился до 47%, а энантиомерный избыток (*ee*) составил 34%. Предложенный Хашимото хиральный комплекс Rh_2(S-TFPTTL)$_4$, позволил увеличить выход целевого продукта до 72 % и *ee* 93 %.

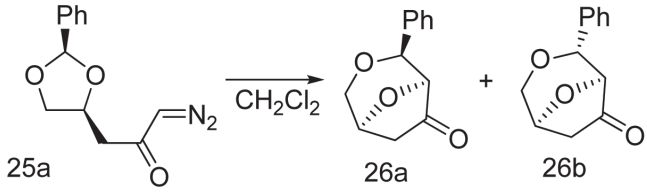
Другим фактором, влияющим на направление перегруппировки оксониевого илида, образующегося при дедиазотировании диазосоединений с циклоацетальными фрагментами, является наличие заместителей в ацетальном фрагменте. Как было показано, илид, полученный из диазокетона **25a**, дает продукты экзоциклического



Условия реакции	**Выход, %**	**ее, %**
$Rh_2(OAc)_4$, C_6H_6, 80°C	72	-
Rh_2(*S*-TBSP)$_4$, C_6H_6, 80°C	47	34
Rh_2(*S*-TFPTTL)$_4$, $C_6H_5CH_3$, 0°C	72	93

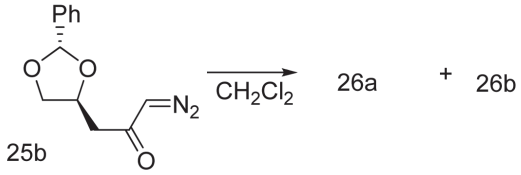
Схема 8

[1,2]-гидридного сдвига **26a**, с почти полным сохранением конфигурации в мигрирующем центре при катализе родием или медью (схема 9). Интересно отметить, что обработка **25b** $Rh_2(OAc)_4$ давала **26a** в качестве основного продукта, тогда как в присутствии $Cu(hfacac)_2$ образование **26b** наблюдалось с небольшим избытком. Аналогичные закономерности были обнаружены при разложении диоксана **27**, где в результате экзоциклического [1,2]-гидридного сдвига, образующегося оксониевого илида, наблюдалось образование продуктов **28a,b**. [15].



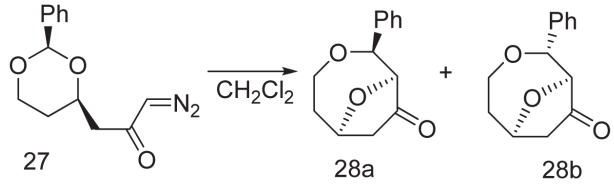
$Rh_2(OAc)_4$, комн. температура, 88% 46:1

$Cu(hfacac)_2$, кипячение, 94% 14:1



$Rh_2(OAc)_4$, комн. температура, 46% 6:1

$Cu(hfacac)_2$, кипячение, 90% 1:1.2



$Rh_2(OAc)_4$, комн. температура, 65% 1.3:1

$Cu(hfacac)_2$, кипячение, 96% 1.5:1

Схема 9

Еще одним фактором, влияющим на реакционную способность диазосоединений, содержащих гетероциклический фрагмент, в реакциях внутримолекулярного дедиазотирования является природа гетероатома. Например, повышенная нуклефильность атома серы приводит к тому, что образование сульфониевых илидов в результате внутримолекулярных реакций диазокетонов **29**, содержащих тиоацетальный фрагмент, протекает достаточно легко. Катализаторами данной реакции являются мягкие кислоты Льюиса – соединения переходных металлов, которые легко расщепляют тиоацетальный фрагмент. В результате с высокими выходами и селективностью образуются циклические дитиаеноны **30–32** (схема 10) [16].

Данный подход был реализован в энантиоселективном формальном синтезе лауренцина **35** (схема 11), природного оксациклического эфира, выделенного из красной водоросли *Laurencia glandulifera* [17]. Было показано, что образование сульфониевых илидов при использовании $Cu(hfacac)_2$, протекает намного легче оксониевых и селективное образование продуктов расширения цикла наблюдается за счет

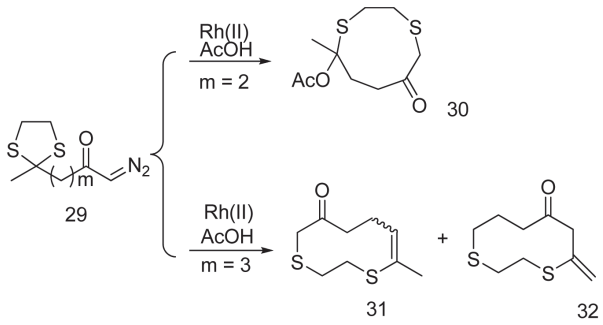


Схема 10

разрыва связи C-S исходного замещенного 1,3-оксатиана **33**. Интересно отметить, что селективное образование сера- и кислородсодержащего гетероцикла **34** – продукта экзоциклического [1,2]-гидридного сдвига промежуточно образующегося *S*-илида, наблюдалось с выходом 60% только при кипячении в CH_2Cl_2 в течение 16 часов.

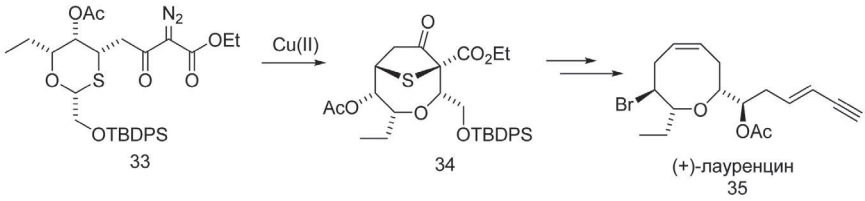


Схема 11

В целом, внутримолекулярная циклизация замещенных диазокарбонильных соединений, содержащих циклоацетальный фрагмент, как следует из приведенных результатов, является перспективным направлением конструирования полифункциональных гетероциклических соединений.

2. Межмолекулярные реакции

Образование гетероциклических соединений с участием диазокарбонильных соединений возможно в межмолекулярных реакциях, которые протекают также через стадию образования соответствующих илидов.

Каталитическое взаимодействие 1,3-диоксациклоалканов **36** с диазоуксусным эфиром в присутствии комплексов переходных металлов протекает с расширением цикла и образованием соответствующих функционально замещенных 1,4-диоксациклоалканов **37** [18–20]. Причем отмечается, что в реакцию вступают только 1,3-диоксациклаы, содержащие фенильный заместитель в положении 2 гетероцикла (схема 12). Этот факт хорошо согласуется с механизмом 1,2-анионной перегруппировки, в соответствии с которым мигрирующая группа в переходном состоянии представляет собой свободный радикал, и наличие заместителей, стабилизирующих его благодаря сопряжению, способствует протеканию процесса.

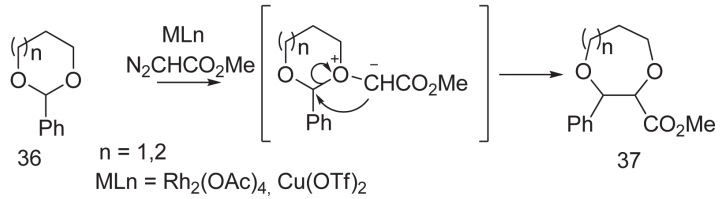


Схема 12

Образование продуктов [2,3]-сигматропной перегруппировки наблюдается при взаимодействии в CH_2Cl_2 в присутствии $Rh_2(OAc)_4$метилдиазоацетата с 1,3-дигетероциклопентанами **38**, имеющими непредельные заместители во 2 положении гетероцикла (схема 13). Атака метоксикарбонилкарбена, образующегося при разложении метилдиазоацетата на родиевом катализаторе, дает промежуточный илид **39**, дальнейшая стабилизация которого приводит к продуктам перегруппировки Стивенса **40** и [2,3]-сигматропной перегруппировки **41**. Как показано [21–24], селективность процесса определяется влиянием как электронных, так и стерических факторов заместителей гетероциклического фрагмента.

Данный подход был далее использован для получения 8-, 9- и 10-функционально замещенных полиокса- и оксатиамакроциклов. При взаимодействии диазокетоэфира **42** (схема 14) с 1,3-диоксациклоалканами **43** в среде бензола при 80 °С в присутствии $Cu(OTf)_2$ были получены соответствующие полиоксамакроциклы **45** с выходами до

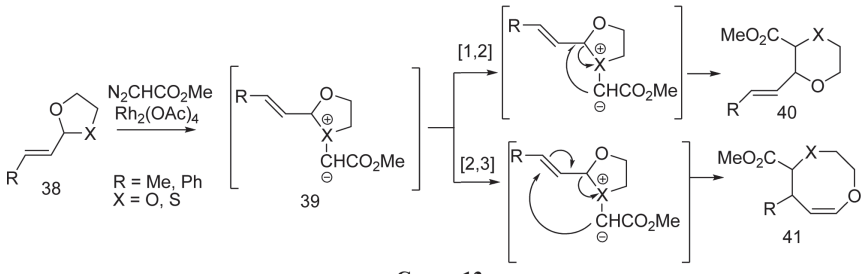


Схема 13

99%. Необходимо отметить, что в реакционной массе продуктов внедрения карбеноидной частицы по C(2)-O(3)-связи 1,3-диоксациклановов и по связи C-H растворителя обнаружено не было [25].

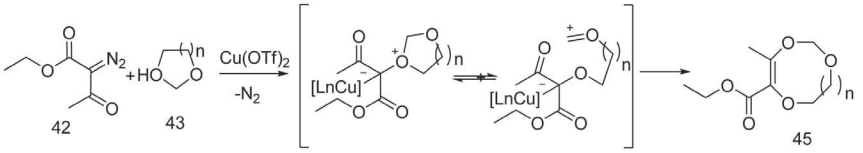


Схема 14

В отличие от реакции диазоэфиров с циклическими ацеталями, содержащими фенильный фрагмент во 2 положении гетероцикла, который облегчает протекание реакции [18], на взаимодействие α-диазо-β-кетоэфира с 1,3-диоксациклоалканами, активирующее действие оказывают заместители, находящиеся в положении 4 1,3-диоксолана и в положении 4(5) 1,3-диоксанов, и соответствующие макроциклы образуются с выходами 45–97%.

Так, образование функционализированного 15-членного макроцикла с выходом 84% наблюдается при дедиазотировании диазодикарбонильных соединений **42** в избытке оксетана в присутствии $Rh_2(OAc)_4$ (схема 15) [26].

Позднее было показано, что для получения функционально замещенных 16-18-членных макроциклов (схема 16) $Rh_2(Oct)_4$ является наиболее эффективным катализатором, поскольку обеспечивает высокий выход (75%) полиоксамакроциклов **46**. Реакция C-O внедрения протекает с высокой региоселективностью и включает

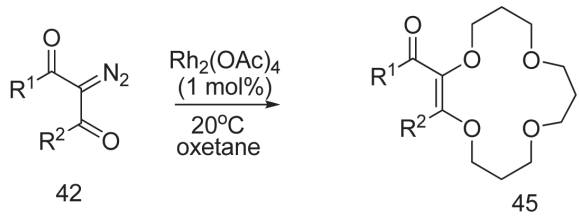


Схема 15

в себя конденсацию двух молекул α-диазо-β-кетоэфиров **42** и двух молекул 1,4-диоксана [27]. Выход циклических полиэфиров зависит от природы заместителя в α-положении к кето-группе, при наличии объемных заместителей, таких как R^1= Et, Pr, Ph, *i*Pr время реакции увеличивается до 12 часов. Согласно предлагаемому механизму, образующиеся *O*-илиды, имеющие два реакционных центра, реагируют между собой, образуя с высокой региоселективнстью конечные функционально замещенные макроциклы.

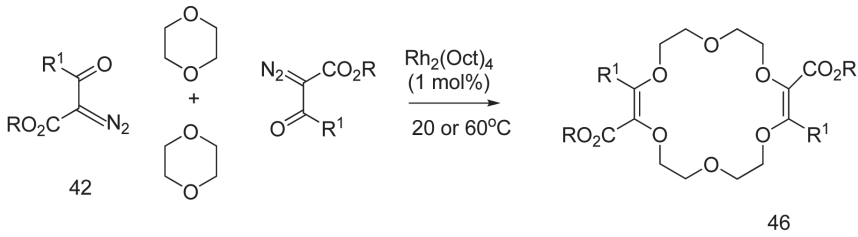


Схема 16

В последние годы возрастает интерес к генерированию S-илидов, образующихся в результате взаимодействия диазосоединений с сульфидами, катализируемому комплексами меди или родия (II). Удалось выделить стабильные S-илиды, изучить превращения последних и тем самым получить прямые доказательства их участия в образовании конечных продуктов. Особое внимание уделяется использованию хиральных катализаторов для получения

сульфониевых илидов и их последующей [2,3] сигматропной перегруппировки [28].

Образование продуктов [2,3]-сигматропной перегруппировки наблюдалось при взаимодействии непредельного 1,3-дитиана **47** с этилдиазоацетатом в результате внутримолекулярной стабилиации промежуточных *S*-илидов (схема 17). Реакция протекает достаточно легко, изомерные 9-членные тиацикланы **48** и **49** и продукт внутримолекулярного элиминирования **50** образуются с общим выходом 97 % [29].

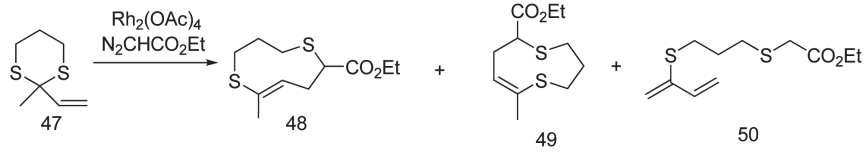


Схема 17

Аналогичная перегруппировка наблюдается при взаимодействии 1,3-дитиана **51** с этил-2-диазо-3-оксобутиратом **42** в присутствии $Cu(OTf)_2$ (схема 18) и приводит к этиловому эфиру (8Z)-9-метил-5,6-дигидро-4*H*-3,7-дитио-1-оксонин-8-карбоновой кислоты **52** с выходом 75%. Внедрение карбеноидной частицы происходит по связи C-S(1), однако повышенная нуклеофильность атома серы облегчает протекание реакции, и оксадитонин образуется с большим выходом, чем триоксанин, полученный из 1,3-диоксана [30].

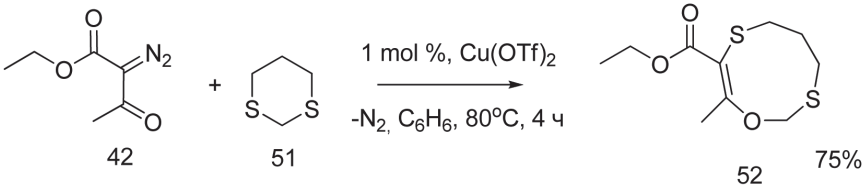


Схема 18

Литературных данных о взаимодействии линейных ацеталей с диазокарбонильными соединениям не так много. Недавно было показано [31], что катализируемая золотом реакция между винилдиазоке-

тононом **53** и линейными ацеталями приводит к образованию *E*-алкил 3,5-диметокси-5-пент-2-еноатам **55** с хорошими выходами (схема 19).

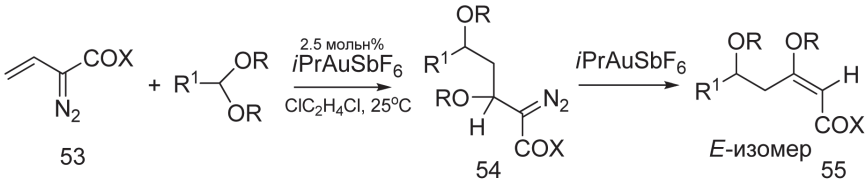


Схема 19

Заключение

Приведенные данные показывают, что достаточно хорошо изученные перегруппировки ониевых илидов, образующихся при каталитическом взаимодействии диазокарбонильных соединений с соединениями, содержащими связь C-X (X = C, O, S, N), является одним из удобных методов синтеза функционально замещенных гетероциклов. Реакции данного типа, как правило, протекают с высокой регио- и стетероселективностью и хорошими выходами. Важной особенностью этих реакций является то, что они протекают в стандартных условиях дедиазотирования диазокарбонильных соединений в присутствии катализаторов на основе меди и родия и для их проведения не требуется высокое разбавление.

Широкий выбор исходных субстратов, а также возможность варьирования природы катализаторов и условий реакций делают исследования в этой области химии гетероциклических соединений весьма перспективными с точки зрения синтеза новых соединений, в том числе обладающих практически полезными свойствами.

Литература

1. *Doyle M.P.* Catalytic methods for metal carbene transformations // Chem. Rev. – 1986. – V. 86. – No 5. – P. 919–939.

2. *Adams J., Spero D.M.* Rhodium (II) catalyzed reactions of diazocarbonyl compounds // Tetrahedron. – 1991. – V. 47. – No 10. – P. 1765–1808.

3. *Padwa A., Krumpe K.E.* Application of Intramolecular Carbenoid Reactions in Organic Synthesis // Tetrahedron. – 1992. – V. 48. – No 26. – P. 5385–5453.

4. *Doyle M.P., McKervey M., Ye, T.* Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds. – New York: Wiley, 1998. – 652 p.

5. *Clark J.S.* Nitrogen, Oxygen and Sulfur Ylide Chemistry Chapt. 1. – New York: Oxford University Press, 2002. – P. 22−39.

6. *Sweeney J.B.* Sigmatropic rearrangements of 'onium' ylids // Chem. Soc. Rev. – 2009. – V. 38. – No 4. – P. 1027–1038.

7. *Wee A.G.* H. Rhodium(II)-Catalyzed Reaction of Diazocompounds in the Service of Organic Synthesis of Natural and Non-Natural Products // Current Organic Synthesis. – 2006. – V. 3. – No 4. – P. 499–555.

8. *Султанова Р.М., Ханова М.Д., Злотский С.С.* Реакция внедрения по связи С–Н диазокарбонильных соединений в синтезе биологически активных азот- и кислородсодержащих гетероциклов // Химия гетероциклических соединений. – 2015. – V. 51. – No 9. – P. 775–784.

9. *Roskamp E.J., Johnson C.R.* Generation and rearrangements of oxonium ylides // J.Am. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 6062–6063.

10. *Muthusamy S., Krishnamurthi J., Suresh E.* Multicomponent reactions involving tricyclooxonium ylide intermediate: diastereoselective synthesis of mono- and bisalkoxyoctahydro-1,4-benzodioxocin-6(5H)-one frameworks // Chem. Commun. – 2007. – No 8. – P. 861–863.

11. *Sawada Y., Mori T., Oku A.* Carbon Carbon Bond Formation Reaction of Ethereal Oxonium Ylides via Metal Enolate Intermediates // J. Org. Chem. 2003. – V. 68. – No 26. – P. 10040–10045.

12. *Brogan J.B., Bauer C.B., Rogers R.D., Zercher C.K.* Selectivity in the rearrangements of oxonium ylides // Tetrahedron Lett. – 1996. – V.37. – P. 5053–5056.

13. *Brogan J.B., Zercher C.K., Bauer C.B., Rogers R.D.* Study of the Rearrangements of Oxonium Ylides Generated from Ketals // J. Org. Chem. – 1997. – V. 62. – P. 3902–3909.

14. *Shimada N. Nakamura S. Anada M. Shiro M. Hashimoto S.* Enantioselective Construction of a 2,8-Dioxabicyclo[3.2.1]octane Ring System via [2,3]-Sigmatropic Rearrangement of Oxonium Ylide Using Chiral Dirhodium(II) Carboxylates // Chem. Lett. – 2009. – V. 38. – P. 488–489.

15. *Tester R.W., West F.G.* Medium ring ethers via [1,2]-shift of acetal-derived oxonium ylides // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39. – P. 4631–4634.

16. *Mori T., Sawada Y., Oku A.* Ring-Expansion of Thioacetal Ring via Bicyclosulfonium Ylide. Effect of Protic Nucleophile on Ylide Intermediate // J. Org. Chem. – 2000. – V. 65. – No 12. – P. 3620–3625.

17. *Lin R., Cao L., West F.G.* Medium-Sized Cyclic Ethers via Stevens [1,2]-Shift of Mixed Monothioacetal-Derived Sulfonium Ylides: Application to Formal Synthesis of (+)-Laurencin // Org. Lett. – 2017. – V. 19 . – No 3. – P. 552–555.

18. *Султанова Р.М., Каташова В.Р., Петров Д.А., Фатыхов А.А. Злотский С.С. Докичев В.А.* Катализируемое Rh2(OAc)4 взаимодействие 1,3-диоксанов с метилдиазоацетатом // Изв. АН. Сер. хим. – 2001. – С. 828–831.

19. *Петров Д.А.* Каталитические реакции циклических ацеталей с диазокарбонильными соединениями: дис. … канд. хим. наук.– Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 2002. – 102 с.

20. Патент РФ № 2596623. Способ получения 1,4-диоксанкарбоксилатов / Султанова Р.М., Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н. // БИ 10.09.2016. – № 25. – 2016. – 25 с.

21. *Sultanova R. M., Khanova M. D., Dokichev V.A.* Catalytic interaction of 1,3-diheteracycloalkanes with diazo compounds // ARKIVOC. – 2009. – V. (ix). – P. 236–247.

22. *Ханова М.Д., Султанова Р.М., Злотский С.С., Докичев В.А.* Катализируемое $Rh_2(OAc)_4$ взаимодействие метилдиазоацетата с непредельными гетероциклическими производными карбонильных соединений // Докл. АН. – 2007. – 414. – № 1. – С. 106–108.

23. *Ханова М.Д.* Каталитическое взаимодействие непредельных-карбонильных соединений и их производных с диазосоединениями: дис. … канд. хим. наук.– Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 2006. – 132 с.

24. *Султанова Р.М.* Диазосоединения и их фосфазины в синтезе кислород-, азот- и серосодержащих гетероциклических соединений: дис. … д-ра хим. наук. – Уфа: ИОХ УНЦ РАН, 2013. – 345 с.

25. *Шайхуллина Г.Н., Султанова Р.М., Байкова И.П., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.* Циклические ацетали в синтезе полиоксамакроциклов // Изв. АН. Сер. хим. – 2017. – № 1. – С. 164–167.

26. *Rix D., Ballesteros-Garrido R., Zeghida W., Besnard C., Lacour J.* Macrocyclization of Oxetane Building Blocks with Diazocarbonyl Derivatives under Rhodium(II) Catalysis // Angew. Chem. Int. Ed. – 2011. – V. 50. – No 32. – P. 7308–7311.

27. *Zeghida W., Besnard C., Lacour J.* Rhodium(II)-Catalyzed One-Pot Four-Component Synthesis of Functionalized Polyether Macrocycles at High Concentration // Angew. Chem. Int. Ed. – 2010. – V. 49. – No 40. – P. 7253–7256.

28. *Padwa A., Hornbuckle S.F.* Ylide formation from the reaction of carbenes and carbenoids with heteroatom lone pairs // Chem. Rev. – 1991. – V. 91. – No 3. – P. 263–309.

29. *Doyle M.P., Griffin J.H., Chinn M.S.,Van Leusen D.* Rearrangements of ylides generated from reactions of diazo compounds with allyl acetals and thioketals by catalytic methods. Heteroatom acceleration of the [2,3]-sigmatropic rearrangement // J. Org. Chem. – 1984. – V. 49. – No 11. – P. 1917–1925.

30. *Бородин Л.И., Шайхуллина Г.Н., Султанова Р.М.* Синтез полифункциональных O- и S-содержащих гетероциклов на основе циклических ацеталей и их гетероаналогов // Баш. хим. журн. – 2016. – Т. 23. – № 4. – С. 3–7.

31. *Pagar V.V., Jadhav A.M., Liu, R.-S.* Gold-Catalyzed Reactions between Alkenyldiazo Carbonyl Species and Acetals // J. Org. Chem. – 2013. – V. 78. – No 11. – P. 5711–5716.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

С.Ю. Шавшукова

Уфимский государственный нефтяной технический университет

Цель настоящего обзора – обобщить результаты развития микроволновой химии в 1990–2000-х гг. и полученные учеными УГНТУ результаты исследований по применению микроволнового излучения в различных химических и физико-химических процессах.

Микроволновое излучение – это электромагнитное излучение диапазона частот 300 МГц – 300 ГГц, длина волны от 1 м до 1 мм соответственно. Этот диапазон частот нашел широкое практическое применение в системах радиолокации, радионавигации и связи, различных промышленных технологиях, связанных с тепловым воздействием, в физиотерапии, в научных исследованиях разных направлений, а также в быту. В лабораторных исследованиях, как правило, используется частота 2450 МГц.

Тепловой эффект микроволнового излучения связан с вращением полярных и поляризованных молекул и ионов с частотой, пропорциональной частоте приложенного электрического поля. Сопротивление этому процессу сил инерции, упругости и трения между частицами приводит к уменьшению напряженности электрического поля и, как следствие этих потерь, происходит увеличение температуры внутри вещества, тогда как при традиционных способах нагревания перенос энергии от источника нагрева осуществляется путем теплопередачи и конвекции. Такие преимущества микроволнового нагрева, как безынерционность, высокая скорость, высокий КПД, возможность автоматизации процесса, снижение нагрузки на окружающую среду, привлекают все большее внимание к нему как к эффективному энергоисточнику, и технологии с применением микроволнового нагрева находят все большее применение в промышленности [1]. Однако распространение микроволновых технологий сдерживается, на мой взгляд, необходимостью научной проработки и создания оборудования для каждого конкретного процесса. Поскольку эффективность микроволнового воздействия определяется главным образом

свойствами нагреваемого продукта, то изменение его характеристик влечет за собой и корректировку технологического процесса. Важнейшим аспектом при создании микроволновых установок является необходимость исключения утечки излучения, то есть при разработке технологии необходимо предусмотреть способы контроля утечки излучения, меры защиты обслуживающего персонала и создания «нагрузки» для ликвидации избытка энергии.

В Уфимском нефтяном институте (УНИ-УГНТУ) работы по созданию технологий с применением сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения[1] были начаты в 1980-е годы на кафедре сооружения газонефтепроводов, газохранилищ и нефтебаз под руководством проф. Л.А. Бабина и Ю.И. Спектора. Целью исследований была разработка теоретических основ и новых технологий строительства и ремонта продуктопроводов с искусственным улучшением свойств грунтов. Проведенные расчеты и экспериментальные исследования показали, что метод упрочнения грунтов с применением микроволновой энергии по сравнению с другими химическими и физико-химическими методами обеспечивает наиболее высокие прочностные характеристики грунтоматериалов. В результате были разработаны технологии термообработки грунтов СВЧ излучением для стабилизации положения нефте- и газопроводов, сооружения оснований и фундаментов объектов трубопроводного транспорта; созданы стационарные и мобильные опытно-промышленные установки, работающие на частоте 915 МГц [2].

В 1990-е годы в научном мире получила распространение идея использования микроволнового излучения в органическом синтезе. Пионерскими в этой области принято считать опубликованные в 1986 году работы R.N. Gedue [3] и R.J. Giguere [4], хотя и прежде химики использовали бытовые микроволновые печи для высушивания и отверждения веществ. В 1950–60-е годы был разработан метод микроволновой спектроскопии, с помощью которого на основе вращательных спектров молекул веществ в газообразном состоянии устанавливали их геометрические параметры [5]. Однако полученные авторами работ [3, 4] результаты вызвали огромный интерес во всем мире, поскольку в них сообщалось об ускорении химических

[1] Ранее и сейчас употребляется термин СВЧ, а не микроволновое излучение, хотя означают они одно и то же.

реакций, проведенных в бытовых микроволновых печах, в десятки и сотни раз (табл. 1).

Из данных табл. 1 видно, что при использовании микроволнового нагрева продолжительность реакций сокращается от 5 до 240 раз при сравнимых выходах целевых продуктов. При проведении реакций в микроволновых печах при повышенном давлении наблюдалось еще большее увеличение их скорости.

С тех пор число публикаций, в которых сообщалось об эффектах использования микроволнового излучения в химическом синтезе, год от года непрерывно увеличивалось. Казалось, только ленивый не использовал микроволновую печь для какого-нибудь синтеза. Например, в период с 1997 по 2004 год число таких публикаций возросло с 500 до 2000 [6].

Таблица 1

Реакции при микроволновом (МВИ) и традиционном (терм.) способах нагрева

Реакция	Продукт	Время реакции		Выход, %		Коэффициент ускорения
		МВИ	Терм.	МВИ	Терм.	
Гидролиз бензамида	C_6H_5COOH	10 мин	1 ч	99	90	6
Окисление толуола	C_6H_5COOH	5 мин	25 мин	40	40	5
Этерификация бензойной кислоты метанолом	$C_6H_5COOCH_3$	5 мин	8 ч	76	74	96
Этерификация бензойной кислоты пропанолом	$C_6H_5COOC_3H_7$	18 мин	7,5 ч	86	89	25
Этерификация бензойной кислоты бутанолом	$C_6H_5COOC_4H_9$	7,5 мин	1 ч	79	82	8
Синтез фенилбензилового эфира	$C_6H_5OCH_2C_6H_5$	3 мин	12 ч	74	72	240

В научном мире появилось устойчивое выражение «микроволновая химия», а также возникла дискуссия о причинах значительного увеличения скорости реакций под действием микроволн и о механизме этого действия. Ряд исследователей предполагали существование так называемого нетермического эффекта [7], другие отвергали его существование, так как наблюдали ускорение реакций при микроволновом нагреве при строгом контроле температурного режима [8]. В дальнейших исследованиях подтвердилось наличие такого рода эффектов при нагревании в поле МВИ твердых веществ, а для веществ в жидком состоянии при атмосферном давлении эффект ускорения реакций, а часто и повышения селективности процессов, связан только со спецификой теплового действия микроволн.

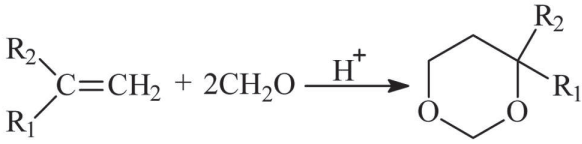
Рынок оперативно отреагировал на рост научных исследований в микроволновой химии: фирмы-производители лабораторного оборудования выпустили множество микроволновых установок различного назначения: для упаривания и сушки, пробоподготовки, экстракции, кислотного разложения, химического синтеза. Использование микроволнового оборудования на этапе подготовки проб для анализа позволило в десятки и сотни раз сократить продолжительность этой процедуры [9].

В 1990-е годы данной области исследований в отечественной литературе уделялось недостаточно внимания. Конечно, уже были научные труды по теории и практике высокочастотного нагрева [10], с началом работ по радиолокации было связано много исследований по влиянию СВЧ на организм человека [11], также появились фрагментарные сообщения об использования микроволновых печей в синтезе органических соединений. Задержка развития в этой области, на мой взгляд, была связана как с отсутствием литературы, так и специального оборудования. Лабораторные микроволновые установки стоили дорого, синтезы же в бытовых микроволновых печах часто приводили к печальным последствиям, как явным (выброс реакционной смеси, возгорание, взрыв), так и опосредованным (утечка излучения). Следует отметить, что в тот период появились интересные обзоры ряда отечественных ученых [12, 13].

Академик Академии наук Республики Башкортостан, доктор химических наук, профессор Дилюс Лутфуллич Рахманкулов, уже в те годы считал, что за микроволновыми технологиями будущее, а в настоящем, чтобы определить направления развития, нужно было

обобщить всю научную информацию, связанную с применением микроволнового излучения в тех или иных процессах. Результатом этого обобщения стала наша монография [14], а следом за ней еще одна, посвященная более подробному рассмотрению вопросов применения энергии микроволнового излучения для осуществления нефтехимических процессов [15].

Экспериментальные исследования по изучению влияния микроволнового излучения на органические молекулы мы проводили в начале 1990-х годов. Поскольку существовал богатый опыт школы Д.Л. Рахманкулова по синтезу и превращениям циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов [16, 17], то первые эксперименты были начаты с «азов» – с синтеза по реакции Принса: получение 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксанов конденсацией формальдегида со стиролом или а-метилстиролом соответственно в присутствии кислотного катализатора. Известно, что эта реакция лежит в основе получения важнейших мономеров, ингибиторов коррозии, душистых веществ и т.д.



1, 2

$R_1 = H, CH_3$

$R_2 = C_6H_5$

Установлено [18], что как при микроволновом, так и при термическом нагреве при температуре кипения реакционной смеси образуются с одинаковым выходом (около 90 %) 4-фенил-1,3-диоксан (**1**) и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксан (**2**) соответственно. Однако при микроволновом нагреве в 2-2,5 раза сокращается продолжительность реакции (табл. 2, 3).

Таким образом была доказана эффективность применения микроволнового излучения для интенсификации реакции электрофильного присоединения. Дальнейшие эксперименты по синтезу и превращениям O-, N- и S-содержащих гетероциклов [19] подтвердили полученные выводы и возможность интенсификации реакций, в которых растворитель либо реагенты активно поглощают МВИ.

Таблица 2

Результаты синтеза 4-фенил-1,3-диоксана

Время, ч	Выход продукта (1), %	
	Терм.	МВИ
0,5	10	18
1,0	25	40
1,5	37	64
2,0	49	80
2,5	58	93
3	67	
4	76	
5	84	
6	89	
7	92	

Таблица 3

Результаты синтеза 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана

Время, мин	Выход продукта **(2)**, %	
	Терм.	МВИ
15	3	46
30	30	73
45	59	88
60	80	96
90	96	

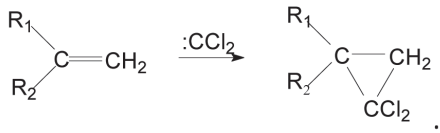
В УГНТУ исследования по изучению влияния микроволнового излучения на химические и нефтехимические процессы были начаты и продолжаются в настоящее время коллективами под руководством проф. С.С. Злотского на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия», проф. В.В. Зорина на кафедре «Биохимия и технология микробиологических производств», проф. И.Х. Бикбулатова, Н.С. Шулаева, Р.Р. Даминева на кафедре «Общая химическая технология».

Одной из первых работ в УГНТУ по микроволновой химии была выполнена диссертационная работа [20], в которой также исследовались аспекты влияния микроволнового нагрева на реакции получения циклических ацеталей и эфиров на основе реакции Принса. Автором работы было показано, что микроволновое излучение уско-

ряет реакции, приводящие к циклическим ацеталям и эфирам, поэтому может быть использовано для их интенсификации; подтверждена идентичность продуктов реакций, проведенных с использованием разных источников нагрева; обсуждена неравнозначная селективность некоторых процессов под воздействием микроволн.

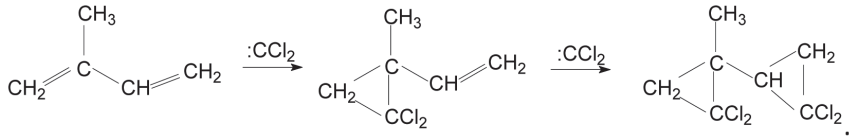
Влияние ультразвука и микроволнового излучения на различные типы химических реакций было исследовано в диссертационной работе [21]. Среди изученных реакции нуклеофильного замещения атома хлора в хлоруксусной кислоте, восстановления нитроароматических соединений, гемолитического расщепления *ди-* и *трет*-бутилпероксида, радикальной изомеризации циклических ацеталей, циклоприсоединения дихлоркарбена к олефинам. Логическим выводом к работе следует возможность использования как микроволнового излучения, так и ультразвука для интенсификации изученных реакций.

Реакции дихлоркарбенирования непредельных углеводородов исследованы в работе [22], где также показано уменьшение времени протекания реакций и повышение их селективности. Так, применение МВИ позволило сократить продолжительность дихлоркарбенирования в межфазной системе до 10–15 мин с количественным выходом целевых продуктов (**3–6**).



3

$R_1 = CH_3$, H; R_2 = Ph, CH_2Cl



4 **5** **6** (смесь изомеров)

Результаты изучения возможности интенсификации процессов карбенирования и деацетализации, а также эффективные методики получения различных дигалогенметилкетонов с применением микроволнового излучения приведены в работе [23]. Результаты применения микроволнового излучения в реакциях конденсации органических соединений обобщены в работе [24].

Большой объем научных исследований, а также практическая реализация результатов с целью создания новых технологий нефтехимического синтеза с использованием микроволнового излучения принадлежит коллегам из Стерлитамакского филиала УГНТУ. На основании проведенных исследований разработаны уникальные технологии, созданы установки для осуществления ряда процессов нефтехимии, где микроволновое излучение используется в качестве единственного источника энергии. Среди них технологии дегидрирования и олигомеризации углеводородов, сушки химических продуктов, обеззараживания промышленных отходов и извлечения из них ценных компонентов и др. [25–28].

Одной из недавних является работа, направленная на интенсификацию процессов дегидрирования углеводородов применением особенным способом приготовленного алюмохромового катализатора под действием микроволнового излучения [29]. Показано, что использование микроволновой энергии в приготовлении каталитических систем позволяет не только интенсифицировать процесс нанесения активных компонентов катализатора, но и получать высокодисперсные системы, что применительно к пропиточным алюмохромовым катализаторам увеличивает их механическую прочность и термостабильность. На основании проведенных исследований усовершенствована технология дегидрирования изопентана на полученных особым способом катализаторах, которая позволяет повысить селективность процесса, при этом упростить его аппаратурное оформление, предотвратить образование канцерогенной шламовой воды, снизить энергозатраты.

Большие успехи достигнуты в процессах получения и модификации под действием микроволн полимерных материалов, в частности поливинилхлорида [30–32].

В настоящее время научный интерес к микроволновой химии не затихает. Издается журнал «Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy», освещающий вопросы промышленного, научного,

медицинского применения микроволновой энергии. В США и странах Европы регулярно проходят специальные конференции, посвященные проблемам микроволновой химии.

В нашей стране микроволновое излучение также активно используется в вузах и научно-исследовательских центрах, где имеются лабораторные микроволновые установки. В настоящее время невозможно охватить вниманием все публикации, в которых сообщается о применении микроволнового излучения, потому что использование энергии сверхвысоких частот становится уже традиционным методом интенсификации химических и физико-химических процессов. Ученые УГНТУ внесли достойный вклад в общий объем научных исследований в данной области, который стал основой создания инновационных процессов нефтехимии и химической технологии.

Литература

1. *Морозов О., Каргин А., Савенко Г., Требух В., Воробьев И.* Промышленное применение СВЧ-нагрева // Электроника: наука, технология, бизнес. – 2010. – №3. – С. 2–6.

2. Патент РФ № 2088727. Способ термического укрепления грунта / Бабин Л.А., Спектор Ю.И., Денисов О.Л., Смирнов Ю.Ю., Егоров Ю.М. Опубл. 27.08.1997.

3. *Gedye R.N., Smith F.E., Westway K.C., Ali H., Baldisera l., Laberge l., Rausell J.* The use of microwave oven for rapid organic synthesis // Tetr. lett.– 1986.– V. 27. – P. 279.

4. *Giguere R.J., Bray T.L., Duncan S.M. et al.* Application of commercial microwave ovens to organic synthesis // Tetr. lett.– 1986. – V. 27. – № 41.– P. 49.

5. *Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н.* Исторические аспекты создания и развития микроволновой спектроскопии // История науки и техники.– 2008.– № 6, спец. вып. 3. – С. 61–67.

6. Developments in microwave chemistry. – Evalueserve, 2005. – 50 p. http://www.rsc.org/images/evaluserve_tcm18-16758.pdf

7. *Antonio de la Hoz, Angel Diaz-Ortiz, Andres Moreno* Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects // Chem. Soc. Rev. – 2005. – № 2. – P. 164–178.

8. *Antonia Herrero M., Kremsner Jennifer M., Kappe Oliver C.* Nonthermal Microwave Effects Revisited: On the Importance of Internal Temperature Monitoring and Agitation in Microwave Chemistry // J. Org. Chem.– 2008. – № 73.– P. 36–47.

9. *Кубракова И.В., Мун Ян Су, Абузвейда М., Кузьмин Н.М.* СВЧ-излучение как фактор интенсификации пробоподготовки. Анализ почв и пылей // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47. – № 5. – С. 776–782.

10. *Архангельский Ю.С., Девяткин И И.* Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. – Саратов: Изд-во СГУ, 1983. – 140 с.

11. *Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н.* История изучения воздействия микроволн на живые организмы и окружающую среду // История науки и техники. – 2008. – № 5, спец. вып. 2. – С. 3–14.

12. *Целинский И.В., Астратьев А.А., Брыков А.С.* Применение микроволнового нагрева в органическом синтезе // Журнал общей химиии. – 1996. – Т. 66, вып. 10. – С. 1699–1704.

13. *Романова Н.Н., Кудан П.В., Гравис А.Г., Бундель Ю.Г.* Применение микроволновой активации в химии гетероциклических соединений // Химия гетероциклических соединений. – 2000. – № 10. – С. 1308–1320.

14. *Рахманкулов Д. Л., Бикбулатов И. Х., Шулаев Н. С., Шавшукова С.Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. – М.: Химия, 2003.– 220 с.

15. *Даминев Р.Р., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Рахманкулов Д.Л.* Гетерогенно-каталитические промышленные процессы под действием электромагнитного излучения СВЧ диапазона. – М.: Химия, 2006. – 134 с.

16. *Вильданов Ф.Ш., Чанышев Р.Р., Латыпова Ф.Н., Злотский С.С.* Химия ацеталей и их аналогов в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова.– Уфа: Гилем, Башк. энцикл., 2015.– 272 с.

17. *Шавшукова С.Ю., Вихарева И.Н., Удалова Е.А.* Успехи и перспективные направления химии циклических ацеталей // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С. 123–131.

18. *Зорин В.В., Масленников С.И., Шавшукова С.Ю., Шахова Ф.А., Рахманкулов Д.Л.* Интенсификация реакции Принса в условиях микроволнового нагрева // Журнал органической химии. – 1998. – Т. 34, вып.5. – С. 768–769.

19. *Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Латыпова Ф.Н.* Синтез и превращения гетероциклических соединений под воздействием микроволнового излучения // Химия гетероциклических соединений. – 2005. – № 8. – С. 1123–1134.

20. *Сюй Бо* Влияние микроволнового излучения на реакции синтеза циклических ацеталей и эфиров: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа: УГНТУ, 2002. – 24 с.

21. *Коньшин П.С.* Влияние ультразвука и микроволнового излучения на некоторые реакции органического синтеза: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Уфа: УГНТУ, 2006. – 24 с.

22. *Арбузова Т.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л.* Использование микроволнового излучения в синтезе гем-дихлорциклопропанов // Башкирский химический журнал. – 2005. – Т. 12. – № 2. – С. 19–20.

23. *Мунасыпов Д.Н.* Получение и кислотнокатализируемое расщепление 2-дигалогенметил-1,3-диоксациклоалканов с использованием микроволнового излучения: автореф. дис. ... канд. хим. наук.– Уфа: УГНТУ, 2008. – 24 с.

24. *Злотский С.С., Шавшукова С.Ю.* Применение микроволнового излучения в реакциях конденсации органических соединений // Вестник АН РБ. – 2012. – Т. 17. – № 2. – С. 5–8.

25. *Бахонин А.В.* Разработка конструкции аппаратов для массообменных процессов с использованием сверхвысокочастотного электромагнитного диапазона: дис. ... канд. тех. н.– Уфа: УГНТУ, 2003. – 143 с.

26. *Бахонина Е.И.* Подготовка к утилизации углеводородсодержащих отходов с применением микроволн // Башкирский химический журнал. – 2006. – Т. 13. – № 3. – С. 70.

27. *Рахманкулов Д.Л., Шавшукова С.Ю., Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р.* Применение микроволнового излучения в нефтехимических процессах // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). – 2008. – Т. LII. – № 4. – С. 136–141.

28. *Бахонина Е.И., Бикбулатов И.Х., Имашев У.Б., Закирьянов Д.И.* Возможность твердофазного спекания флотационных отходов золотодобычи в СВЧ-поле // Фундаментальные исследования.– 2014. – № 9–12. – С. 2609–2615.

29. *Даминев Р.Р., Злотский С.С., Каримов О.Х., Касьянова Л.З., Каримов Э.Х.* Дегидрирование изопентана на алюмохромовых катализаторах, модифицированных СВЧ-излучением. – Уфа: Нефтегазовое дело, 2016. – 90 с.

30. Патент РФ №139814. Сверхвысокочастотная электромагнитная установка для модификации полимерных пленок / Сулейманов Д.Ф., Шулаев Н.С. и др. Заявл. 26.11.2013; Опубл. 27.04.2014. Бюл. № 12.

31. *Абакачева Е.М., Ибрагимов И.Г., Сулейманов Д.Ф., Фахразов А.Р.* Мобильная сверхвысокочастотная установка для модификации полимерных материалов // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10. № 2. – С. 73–74.

32. *Абакачева Е.М., Кузеев И.Р., Нафикова Р.Ф., Сулейманов Д.Ф., Шулаев Н.С.* Исследование термостабильности поливинилхлорида, модифицированного в электромагнитном поле СВЧ-диапазона // Нефтегазовое дело. – 2012. – Т. 10. – № 2. – С. 79–81.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНОВЫХ И ВИНИЛАЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

О.С. Аношина, И.С. Один,
Д.М. Гусев, А.А. Голованов
Тольяттинский государственный университет,
Институт химии и инженерной экологии

Введение

Кислородсодержащие гетероциклические соединения представляют интерес как ценные структурные единицы в органическом синтезе [1], а также как биологически активные вещества [2, 3]. Кислородсодержащие циклы присутствуют во многих природных соединениях [1, 4, 5, 6]. Например, в целой группе жирных кислот, выделенных из сока *Hevea brasiliensis* (природный каучук) [7, 8], содержатся фурановые кольца. Гетероциклы фуранового ряда является элементами таких лекарственных средств, как амиодарон, улучшающий работу сердца, бензбромарон, применяющийся при лечении гиперурикемии, антибиотика цефуроксима, являющегося антибиотиком второго поколения, антидепрессанта цитолопрам, диуретика фуросемида [9]. Пирановый гетероцикл входит в состав таких лекарственных препаратов, как гимекромон, рутозид, кромогликлат натрия, троксерутин [9]. Для синтеза фурановых и пирановых соединений в последнее время все чаще применяют реакции циклизации алленилкетонов, алкинилкетонов, алкинилэпоксидов, енинолов и пропаргиловых эфиров [10]. Особый интерес представляют сопряженные ениновые (винилацетиленовые) субстраты, поскольку их циклизация сразу приводит к фурановому циклу, без необходимости проведения дополнительной стадии ароматизации. Обычно такие реакции катализируют соединениями палладия и других переходных металлов [10, 11].

Настоящий обзор посвящен методам синтеза фуранов, пиранов и 1,3-диоксоцикланов на основе ацетиленовых карбонилсодержащих

соединений. В обзоре также систематизированы результаты, полученные в ходе совместных исследований лабораторий Уфимского государственного нефтяного технического и Тольяттинского государственного университетов. Обобщены данные, накопленные преимущественно за последние 12–13 лет.

1. Циклизация линейно-сопряженных ениновых соединений в пятичленные и шестичленные кислородсодержащие гетероциклы

Первое упоминание о циклизации сопряженных енинонов относится к работе Bell, Jones и Whiting 1958 г. [12]. Авторы наблюдали образование 5-метилфурфурола как побочного продукта окисления *цис*-гекс-3-ен-5-ин-2-ола. В дальнейшем циклизация линейно-сопряженных ениновых кетонов и эфиров кислот многократно использовалась для препаративного синтеза фурановых соединений.

Циклизация линейно-сопряженных енинонов, а также аналогичных по строению альдегидов и производных карбоновых кислот **1** может происходить под действием соединений переходных металлов, нуклеофильных и электрофильных реагентов (схема 1). В условиях катализа соединениями переходных металлов реакция начинается с координации металла по тройной связи **2** и с карбонильной группой, в результате чего образуется карбеновый комплекс **3**. Действие на этот комплекс нуклеофильного реагента дает продукт циклизации **4** [13]. Фурановый цикл 6 может замыкаться и в результате непосредственного взаимодействия с нуклеофилом через стадию образования алленовой структуры **5** [14, 15]. Однако в этом случае альтернативным путем реакции становится нуклеофильное присоединение [16–21] по кратным связям. Электрофильные агенты тоже способны катализировать циклоизомеризацию енинонов до фуранов [22].

В случае линейно-сопряженных ениновых альдегидов циклизация под действием соединений переходных металлов идет схожим образом (схема 1), однако возможно образование как фурановых 4, так и пирановых структур 7 (схема 2).

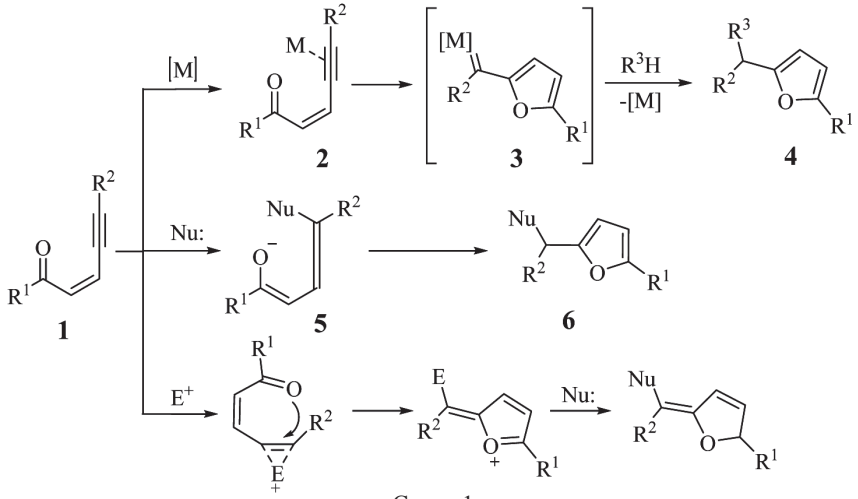


Схема 1

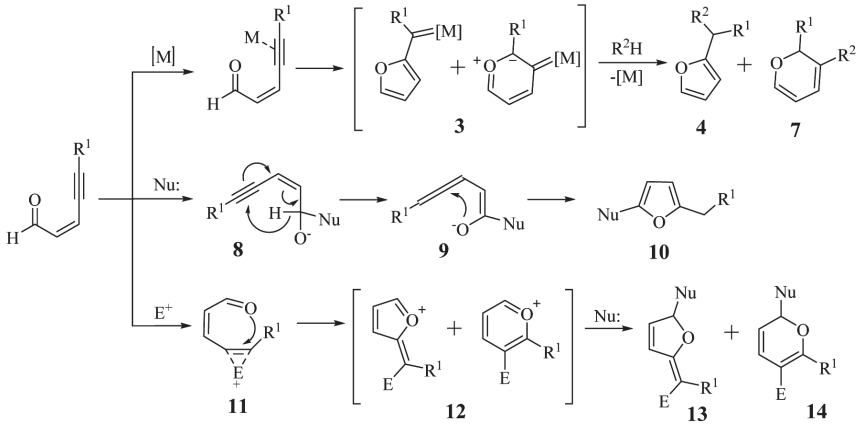


Схема 2

Как и в предыдущем случае реакция циклоизомеризации может протекать в присутствии нуклеофильных [6] или электрофильных агентов [23]. Взаимодействие с нуклеофилом начинается с атаки карбонильной группы ненасыщенного альдегида, в результате чего образуется енолят-ион **8**, который после изомеризации **9** циклизуется

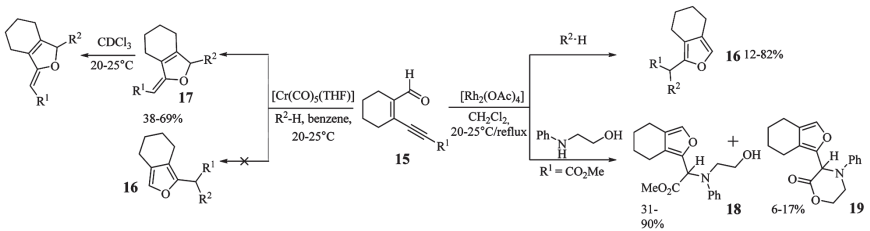
в производное фурана **10** [6]. Электрофилы сначала координируются с тройной связью с **11**, и в зависимости от того, к какому из атомов углерода присоединится электрофил **12**, продуктом реакции является либо фурановый **13**, либо пирановый цикл **14** [23].

Данные реакции, в зависимости от природы используемого реагента, приводят к разнообразным α-замещенным фуранового ряда: циклопропил-, карбонил-, метокси-, винил-, арил-, гетероарил-, амино-, циано-, силано-производным.

1.1. Циклизация под действием металлсодержащих катализаторов

Алк-2-ен-4-ин-1-али

Полифункциональные фураны можно получить действием карбенового комплекса Фишера на винилацетиленовые альдегиды **15**. В качестве катализаторов могут выступать соединения родия [13] или хрома [13, 24, 25], причем использование родиевого катализатора приводит к образованию аннелированного фурана **16**. В случае хромового комплекса вместо ожидаемого продукта **16** получается аннелированный 2,5-дигидрофуран **17** (схема 3).



R^1 = Bz, COPh, COMe, CO_2Me, CO_2Ph; R^2 = MeO, cyclohexa-1,4-dienyl, 2,5-dihydrofuranyl, EtO, BnO, ^{i}PrO, BuO, PhO, *p*-$MeOC_6H_4O$, *p*-$NO_2C_6H_4O$, Et_2N, Ph(Me)N, Ph_2N, PhNH, *p*-$MeOC_6H_4N$, *p*-$NO_2C_6H_4N$, CH_3CONH, TsNH, *n*-BuS, PhS, *p*-$MeOC_6H_4S$, *p*-$NO_2C_6H_4S$.

Схема 3

В отличие от ениналей, аналогичные енионы в данных условиях не реагируют. Конкурентная реакция, в которой 2-(фениламино)этан-1-ол выступает в качестве нуклеофильного агента (схема 3), приводит к образованию *N*-аддуктов **18** и *N*-фенилморфалин-2-ону **19** [13].

При использовании солей Cu(I) [1] и Au(III) [26] реакция внутримолекулярной циклизации протекает аналогично схеме 1 с образованием фурана **16**. Важно отметить, что применение платинового катализатора [26] существенно меняет направление циклоизомеризации. В этом случае реакция протекает через стадию образования Pt-пирилиевых комплексов **20** и продуктом является соединение **21** (схема 4).

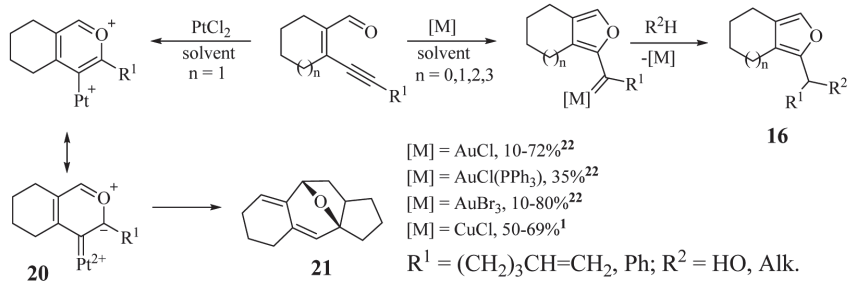
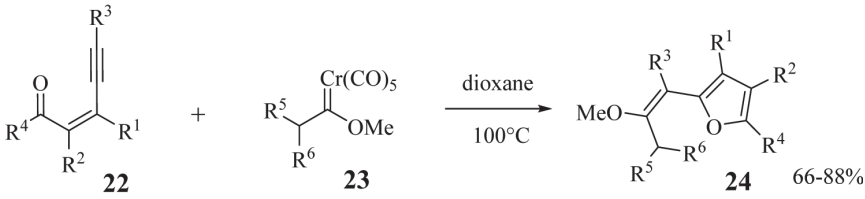


Схема 4

Карбеновый комплекс хрома **23** может одновременно катализировать внутримолекулярную циклизацию ениналя **22** до фурана и давать продукт присоединения карбена по тройной связи **24** [24, 25] (схема 5). Необходимо отметить, что кетоны, так же как и альдегиды, легко подвергаются циклоизомеризации в данных условиях. Напротив, эфиры сопряженных ениновых кислот в этих условиях малоактивны [24, 25].



$R^{1,2}$ = -$(CH_2)_3$-, -$(CH_2)_4$-; R^1 = ^{t}Bu; R^2 = H; R^3 = H, Bu, TMS; R^4 = H, CH_3, OCH_3, -$(CH_2)_3CH{=}CH_2$; R^5 = H, -$CH_2CH_2CH{=}CH_2$; R^6 = H, *n*-Pr.

Схема 5

Термическая обработка окта-2,6-диен-4-индиаля **25** дает бифурановое производное **26** с хорошим выходом [15, 27]. Реакция протекает в отсутствии катализатора при нагревании в бензоле (схема 6).

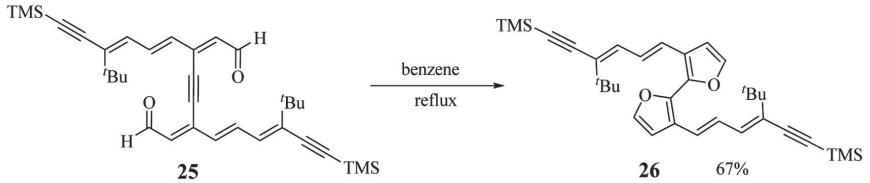


Схема 6

Фурановый цикл может образоваться даже в условиях преобладающей реакции конденсации ениналя **27** с бензиламином под действием нитрата серебра [28], причем в присутствии кислорода и воды выход фуранового продукта **28** увеличивается с 30 до 47% (схема 7).

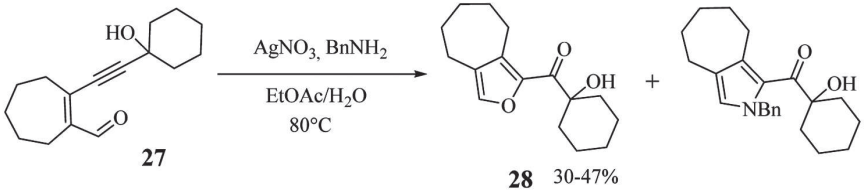
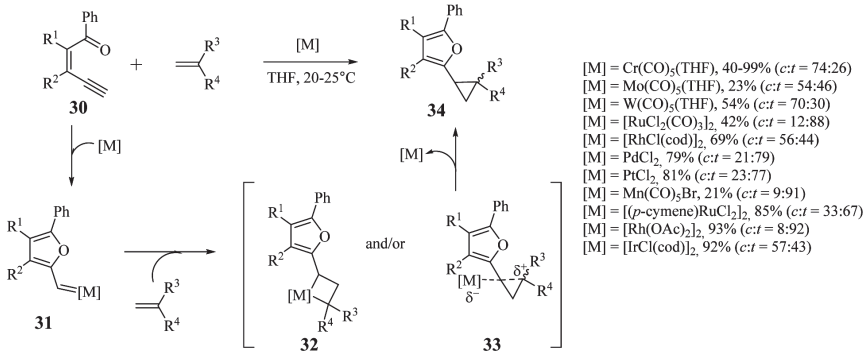


Схема 7

2.1.2. Алк-2-ен-4-ин-1-оны

Линейно-сопряженные ениновые кетоны легко вступают в реакции циклоизомеризации под действием комплексов переходных металлов [29, 30]. Используя ениноны **30** с незамещенной терминальной тройной связью удается получить производные 2-фурилциклопропана **34** [29, 30] (схема 8). Причем применение комплексаных соединений металлов 6 группы ($Cr(CO)_5$(THF), $Mo(CO)_5$(THF), $W(CO)_5$(THF)) дает смесь продуктов с преобладанием в основном *цис*-изомера (выходы 23–99%) **34**. Соединения металлов 8 и 9 групп ($[RuCl_2(CO)_3]_2$, $[RhCl(cod)]_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$) в основном дают лучшие выходы (42–81%), причем в этом случае преобладают *транс*-изомеры **34**.

Наиболее вероятный механизм образования циклопропана [30] в реакции алкенов с ениновыми кетонами **30** проиллюстрирован на схеме 8. Енины **30** реагируют с комплексом переходного металла с образованием (2-фурил) карбенового комплекса **31**. Затем образовавшийся комплекс **31** взаимодействует с алкеном, в результате чего получается металлоциклобутан **32** или же цвиттер-ионный интермедиат **33**, которые на завершающей стадии образуют *цис-транс*-изомерные 2-фурилциклопропаны **34**.



30 **31** **32** **33** **34**

R^1= H, R^2 = H; $R^{1,2}$ = -$(CH_2)_3$-, -$(CH_2)_4$-; R^3 = EtO, TMSO, Ph, Et, ^{t}BuO, Me, CH_2=CHC(O)OCH_2CH_2O; R^4 = H, EtO, Ph, Et, CH_2=CH; $R^{3,4}$ = -$(CH_2)_3$O-.

Схема 8

Линейно-сопряженные ениновые кетоны могут участвовать в «one-pot» синтезе с образованием неконденсированных азотсодержащих гетероциклических систем [11]. В начале происходит кросс-сочетание енинона **35** с бромальдегидом **36** по Соногашире. Образующийся в ходе реакции продукт **37** присоединяет амин, а затем получившийся имин **38** циклизуется в фуран **39** с хорошими выходами (53–92%). Реакцию катализируют соединения палладия ($Pd_2(dba)_3$, $Pd(PPh_3)_4$) в присутствии CuI (схема 9).

Дикетоны и кетоэфиры **42**, полученные конденсацией 1,3-дикарбонильных соединений **40** с ацетиленовыми альдегидами **41**, под действием медного катализатора образуют широкий спектр тризамещенных фуранов [2]. В зависимости от условий могут образовываться α-карбонил-**43**, α-метокси-**44**, и α-винилфурановые-**45** структуры (схема 10). В случае образования фуранов **44** и **45** при прочих равных

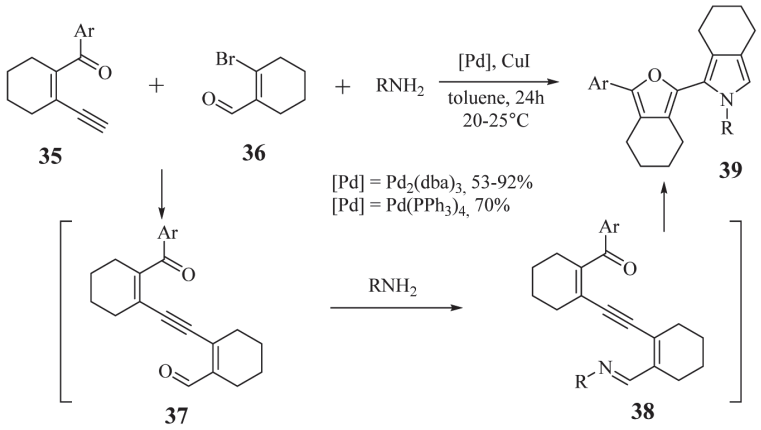
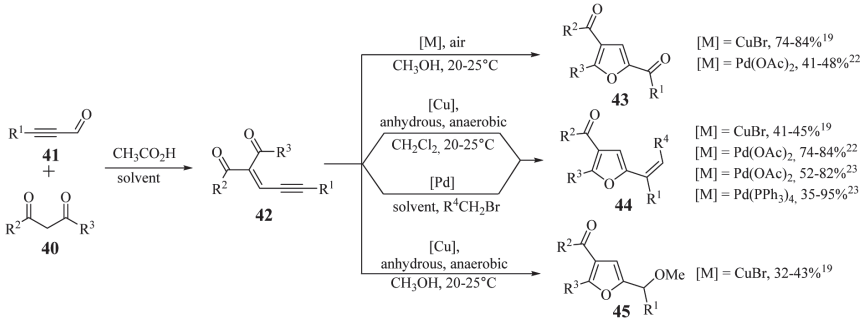


Схема 9

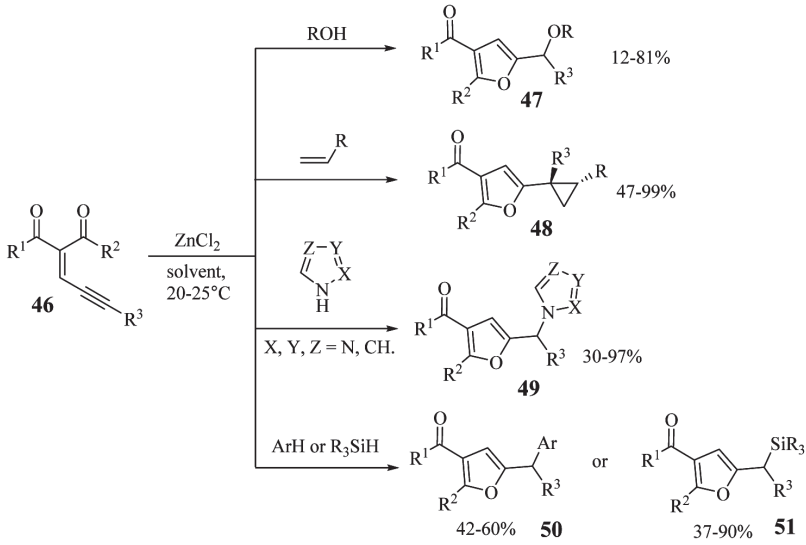
условиях и использовании палладиевых катализаторов выходы выше, чем при использовании медных [10, 31].



R^1 = Ph, $(CH_2)_4CH_3$, $(CH_2)_3CH_3$, ^{t}Bu, TMS, TIPS, H; R^2 = Me, MeO, EtO, ^{t}BuO, *p*-ClC_6H_4NH, Ph, *p*-$MeOC_6H_4NH$, *o*-MeC_6H_4NH; R^3 = Me, Ph, Et, furyl, $ClCH_2$, ^{t}Bu; R^4 = *p*-MeC_6H_4, *p*-$C_6H_5C_6H_4$, *p*-$CO_2MeC_6H_4$, *p*-$NO_2C_6H_4$, Ph, *m*-ClC_6H_4, *m*-CNC_6H_4, *m*-$MeOC_6H_4$, *o*-MeC_6H_4, *o*-BrC_6H_4, naphthalenyl, *p*-$AcNHC_6H_4$, *p*-$CHOC_6H_4$, 2-pyridinyl, $PhCH{=}CH$, $(CH_3)_2C{=}CH$.

Схема 10

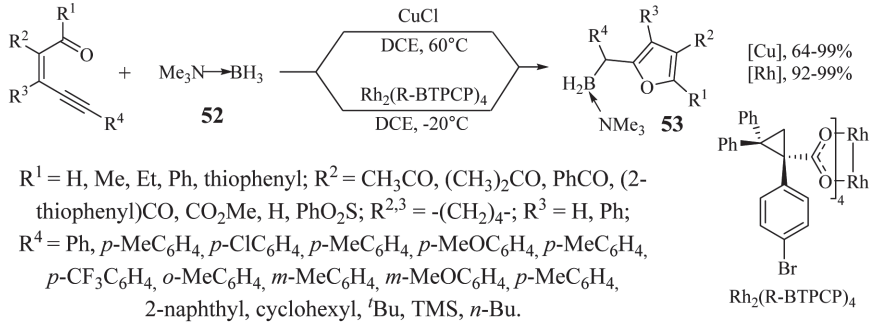
Применение цинкового катализатора также дает продукты циклизации до фуранов (схема 11) [32, 33]. В данном случае могут образоваться продукты циклопропанирования **48**, подобно реакции Симмонса–Смита, либо продукты нуклеофильного присоединения **47, 49, 50, 51**.



R^1 = Me, EtO, Et; R^2 = Me, Et; R^3 = Ph, *p*-$MeOC_6H_4$, o-$MeOC_6H_4$, *n*-C_5H_{11}, *p*-$NO_2C_6H_4$, ^{t}Bu, 1-cyclohexenyl, TMS; R = CH_2=$CHCH_2$, Me, Et, *n*-Bu, Bn, methylcyclopentyl,HC≡CCH_2, ^{i}Pr, cyclohexyl, ^{t}Bu, Ph.

Схема 11

В реакции циклизации как моно-, так и дикетонов под действием металлического катализатора в качестве нуклеофильного агента может выступать комплекс амин-боран **52** [34] (схема 12). Наибольшие выходы фурфурильных производных **53** (до 99%) в этом случае достигаются при использовании в качестве катализатора комплексов родия.



R^1 = H, Me, Et, Ph, thiophenyl; R^2 = CH_3CO, $(CH_3)_2CO$, PhCO, (2-thiophenyl)CO, CO_2Me, H, PhO_2S; $R^{2,3}$ = -$(CH_2)_4$-; R^3 = H, Ph; R^4 = Ph, *p*-MeC_6H_4, *p*-ClC_6H_4, *p*-MeC_6H_4, *p*-$MeOC_6H_4$, *p*-MeC_6H_4, *p*-$CF_3C_6H_4$, *o*-MeC_6H_4, *m*-MeC_6H_4, *m*-$MeOC_6H_4$, *p*-MeC_6H_4, 2-naphthyl, cyclohexyl, ^{t}Bu, TMS, *n*-Bu.

Схема 12

Когда в молекуле енинона присутствует оксиметильная группа, циклизация до фурана может протекать с ее непосредственным участием. Так реакция кетоспирта **54** при кипячении в ТГФ и условиях палладиевого катализа приводит к образованию диэтилацетальных производных фуранового альдегида **55** и продуктов его гидролиза **56** [35, 36] (схема 13).

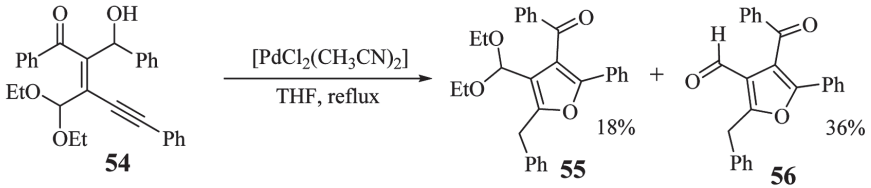


Схема 13

1.2. Циклизация под действием нуклеофила

Алк-2-ен-4-ин-1-али

Циклоизомеризация может происходить под действием нуклеофильного агента, без применения соединений металлов в качестве катализатора [6]. Например, авторами работы [6] показано, что циклизация 5-фенилпент-2-ен-4-ин-1-аля **57** происходит под действием цианид-иона. На первой стадии цианид-ион присоединяется к карбонильному атому углерода альдегида **58**; образовавшийся в результате реакции енолят-анион **59** подвергается циклизации с образованием 5-бензилфуран-2-карбонитрила **60** (схема 14).

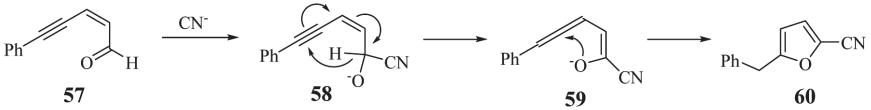


Схема 14

Алк-2-ен-4-ин-1-оны

Внутримолекулярная циклизация (Z)-1-фенилпент-2-ен-4-ин-1-она 61 происходит в хлороформе в присутствии триэтиламина при

комнатной температуре с образованием смеси фуранов **62** и **63** (схема 15) [15].

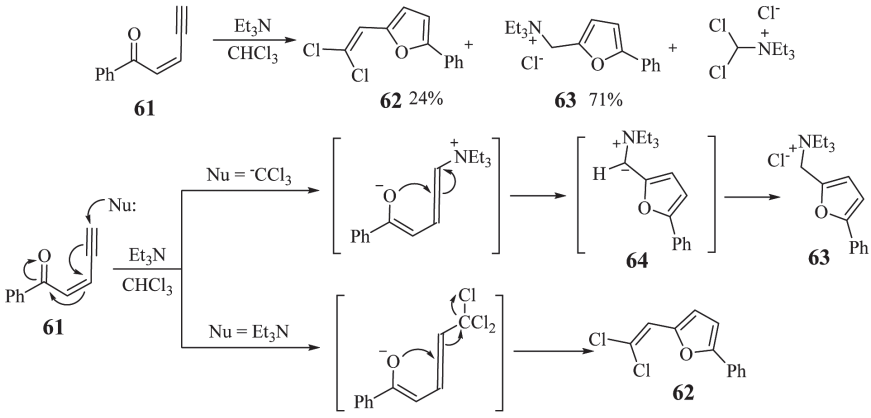
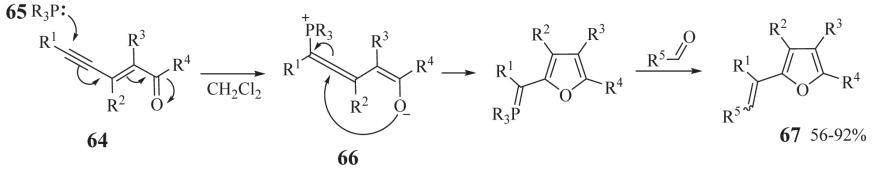


Схема 15

Такую регионаправленность авторы работы [15] объясняют различной природой нуклеофила (Et_3N или CCl_3^-). Первоначальное присоединение в обоих случаях идет по тройной связи. В случае с Et_3N на следующей стадии происходит формирование цвиттер-иона **64**, и реакция в этом случае завершается стадией протонирования с образованием фурана **63** (схема 15). В конкурирующем процессе в качестве нуклеофильного агента выступает трихлорметильный анион, образующийся за счет депротонирования молекулы растворителя триэтиламином, реакция завершается образованием 2-(2,2-дихлорвинил)-5-фенилфурана **62**. Авторами отмечается возможность генерирования дихлоркарбеновой частицы, под действием которой циклизация может протекать до того же фурана **62**.

В качестве нуклеофила в реакциях циклизации могут выступать фосфины **65**. Считается [37, 38], что в этом случае реакция протекает через промежуточную стадию образования алленовых структур **66**. Реакцию проводят в хлористом метилене при комнатной температуре. Селективность взаимодействия зависит от природы заместителей в молекуле исходных енинонов **64**: в случае, когда заместитель R^1 имеет ароматический характер, образование целевого фурана **67** не наблюдается вовсе, однако использование алкильных заместителей

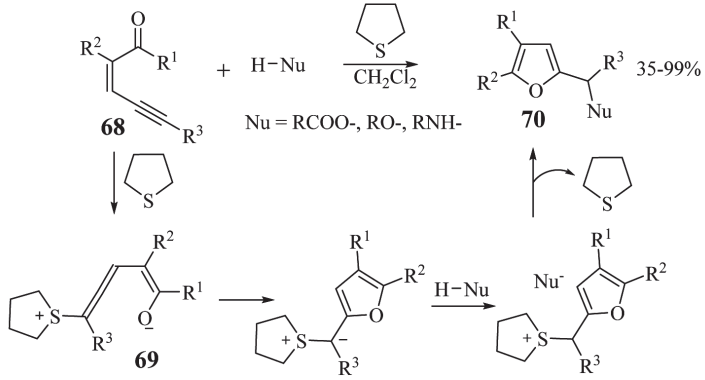
при тройной связи приводит к образованию смеси диастереомеров **67** с соотношением (*E*)/(*Z*) от 4:1 до ~1:0 (схема 16).



R^1 = Bu, Ph; R^2 = H, Bu, Ph; R^3 = H, Et, Ph; R^4 = Me, Ph; R^5 = Ph, Et, PhCH=CH, *p*-$MeOC_6H_4$.

Схема 16

В схожих условиях енины 68 подвергаются циклоизомеризации до фурана **70** за счет взаимодействия с тетрагидротиофеном [14]. Вероятный механизм реакции включает в себя образование цвиттерионного интермедиата **69** с последующей циклизацией и замещением тетрагидротиофена на иной нуклеофильный агент, как показано на схеме 17.

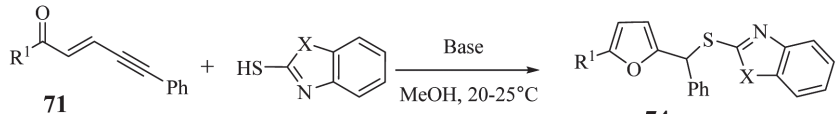


R^1 = ArCO, AlkCO, PO_3Me_2, SO_2Ph; R^2, R^3 = Alk, Ar.

Схема 17

Препаративно доступные [39] 1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-оны **71** превращаются в фураны под действием 2-меркаптобензотиазола **72** или 2-меркаптобензимидазола **73** [40]. Реакция идет в присутствии оснований (KOH, K_2CO_3, Et_3N, N-метилморфолин, DBU, DABCO)

с образованием соответствующих бензазольных производных фурана **74** с выходами 30–92% (схема 18). Следует отметить, что взаимодействие енинонов **71** с бензилтиолом и тиофенолами в аналогичных условиях [19], а также с пиперидином, морфолином и пиперазином [20, 21] завершается образованием аддуктов по кратным связям.

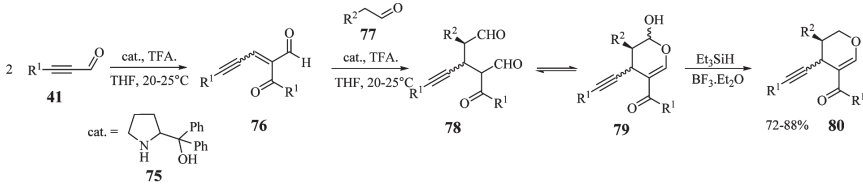


X = S (**72**), NH (**73**)

R^1 = Ph, *p*-MeC_6H_4, *p*-ClC_6H_4, *p*-BrC_6H_4.

Схема 18

Помимо формирования фурановых структур под действием нуклеофила из ениновых кетонов и альдегидов, возможен синтез 3,4-дигидропиранов **80** за счет межмолекулярного взаимодействия енинов **76** с молекулой альдегида **77** (схема 19) [41]. В качестве катализатора в данном случае выступает дифенил-*L*-пролинол **75**.



R^1 = Ph, *p*-$CF_3C_6H_4$, *p*-$MeO_2CC_6H_4$, *p*-CNC_6H_4, *p*-FC_6H_4, *o,p*-$F_2C_6H_3$, *p*-ClC_6H_4, *p*-BrC_6H_4, 2-naphthyl, *m*-MeC_6H_4, *p*-MeC_6H_4, *p*-$^t BuC_6H_4$, *p*-$MeOC_6H_4$; R^2 = Me, Et, Bn, EtO_2CCH_2, allyl.

Схема 19

Конденсация алкиналей начинается со взаимодействия альдегида **41** с дифенил-*L*-пролинолом **75**, который так же выступает в качестве катализатора с образованием интермедиата **81** (схема 20). Гидратация активированной имином тройной связи приводит к появлению енола **82**, который подвергается альдольной конденсации с образованием промежуточного соединения **83**. Заканчивается данная стадия элиминированием молекулы воды и катализатора. Завершающая стадия взаимодействия кетоальдегила **76** с енамином **84**, протекающая по типу реакции Дильса–Альдера,

дает промежуточное соединение **85**, которое высвобождает конечный продукт **79** при гидролизе.

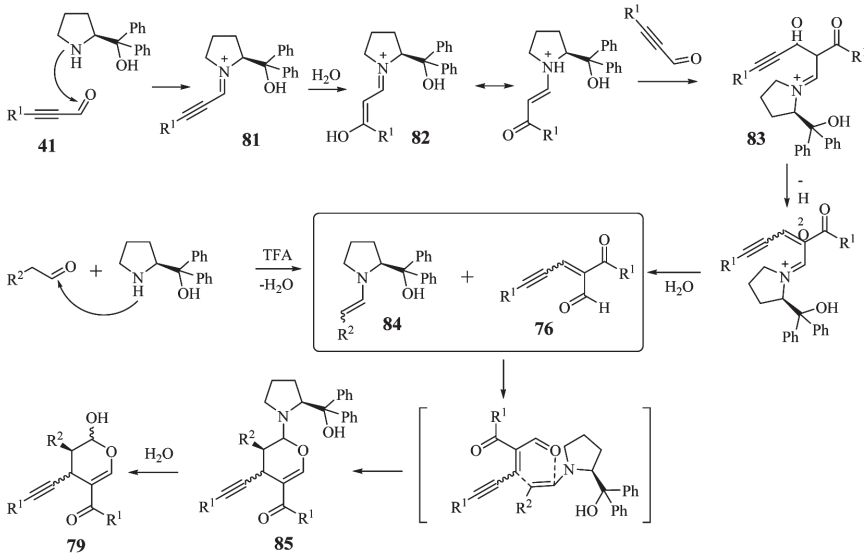


Схема 20

1.3. Циклизация под действием электрофила

Алк-2-ен-4-ин-1-али

Электрофильные агенты также дают продукты циклизации, однако в этом случае взаимодействие приводит к образованию смеси фуранов **86** и пиранов **87** [23]. В зависимости от природы используемых реагентов соотношение продуктов **86** и **87** различно (схема 21).

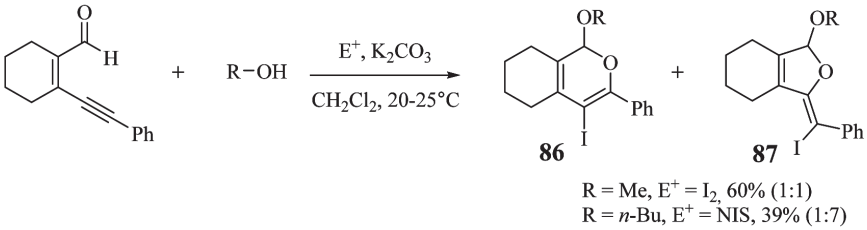
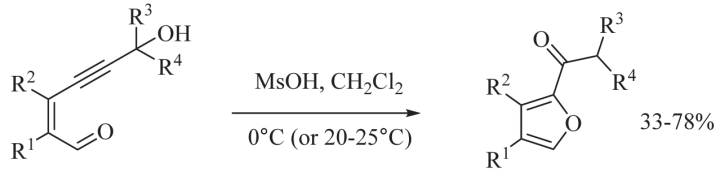


Схема 21

Перегруппировка Мейера–Шустера 6-гидроксил-замещенных 2-ен-4-ин-1-алей **88** позволяет получать 2-ацетилфураны **89** с хорошими выходами [3] (схема 22).



88 **89**

$R^{1,2}$ = H, -$(CH_2)_3$-, -$(CH_2)_4$-, -$(CH_2)_5$-, -$(CH_2)_6$-; R^3 = H, Me, Et;
R^4 = H, Me, Et, Ph, *p*-MeC_6H_4; $R^{3,4}$ = -$(CH_2)_6$-, -$(CH_2)_5$-, -$(CH_2)_4CH$-.

Схема 22

Уменьшение количества кислоты приводит к снижению селективности образования 2-ацилфурана **89**. В результате чего образуется продукт дегидратации **94**, циклизация которого не происходит. Увеличение температуры реакции приводит исключительно к термодинамически-контролируемому продукту **89**. Вероятный механизм реакции включает первоначальное протонирование гидроксильной группы в **88**, элиминирование H_2O от которого дает пропаргильный карбкатион, структуру которого можно отразить формулами **90** и **91**. Внутримолекулярная перегруппировка карбкатиона **91** дает циклический оксониевый ион **92**. На следующем этапе присоединение воды к иону **92** дает фуран-енол **93**, который затем изомеризуется в 2-ацилфуран **89**. Побочный продукт **94** образуются путем депротонирования интермедиата **90** (схема 23).

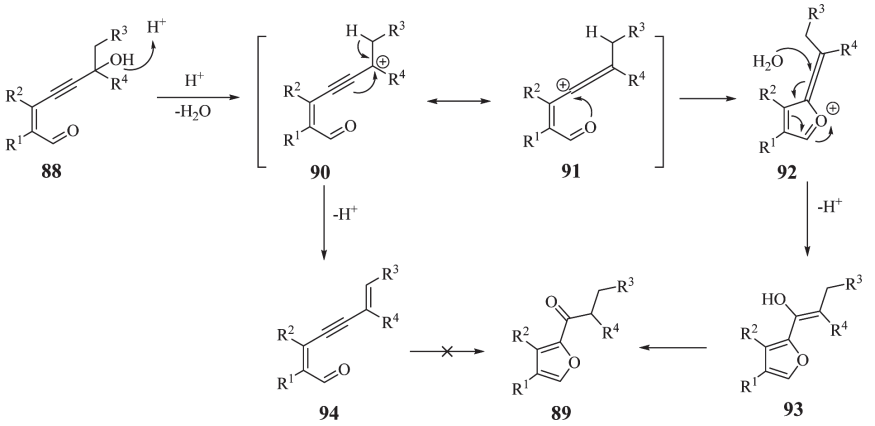


Схема 23

Пример получения 2*H*-пирановых структур описан в работе [42]. Реакция идет через образование катиона пирилия **95** за счет взаимодействия с IPy_2BF_4. Последующая атака нуклеофила завершает процесс формирования пирана **96** с выходом 23% и характерного для него равновесного изомера – *цис*-диенона **97** с выходом (схема 24).

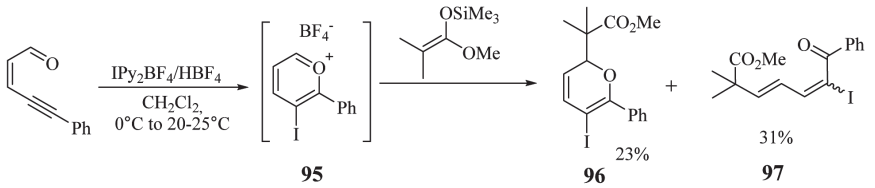
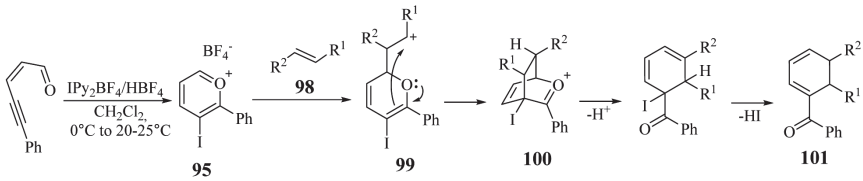


Схема 24

Стоит отметить, что при взаимодействии этого же альдегида с алкенами, реакция идет по иному пути, с образованием аддукта **101** через аналогичную схеме 24 стадию образования бензо[*c*]пирилий-катиона **95** (схема 25). Нуклеофильная атака катионом **95** алкена **98** в α-положение кольца с образованием карбокатионного интермедиата **99**, а его внутримолекулярное присоединение приводит к полициклическому промежуточному соединению **100**, которое затем перегруппировывается в карбоциклическое соединение **101** через стадию отщепления йодистоводородной кислоты.



R^1 = Ph; R^2 = H; $R^{1,2}$ = -$(CH_2)_4$-.

Схема 25

Алк-2-ен-4-ин-1-оны

Под действием уксусной кислоты, выступающей в качестве электрофильного реагента, енионы димеризуются с образованием смеси дифуранов **102** и **103** и циклопропанового тримера **104** (схема 26) [15].

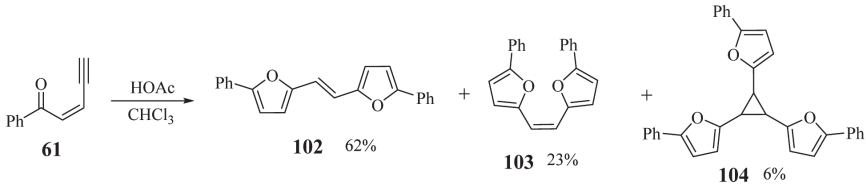


Схема 26

Вероятный механизм кислотно-катализируемой димеризации до соединения **102** начинается с протонирования карбонильного кислорода енинона **61**, что усиливает электрофильный характер терминального алкинового углерода (схема 27). Затем происходит электрофильное присоединение ко второй молекуле **61**; электрофилом в данном случае является терминальный *sp*-гибридный атом углерода протонированного енинона **105**. Это приводит к образованию промежуточного енола **106**, который затем циклизуется и теряет протон, с получением димера **102**.

Образование циклопропанового тримера **104** также начинается с протонирования карбонильного кислорода **61** (схема 27). Полученная электрофильная частица затем атакует двойную связь димера **102**, образуя стабилизированный карбокатион **107**. Электрофильное присоединение карбокатиона и кислорода енола к алленновому фрагменту образует циклопропан и одновременно замыкает третье фурановое кольцо.

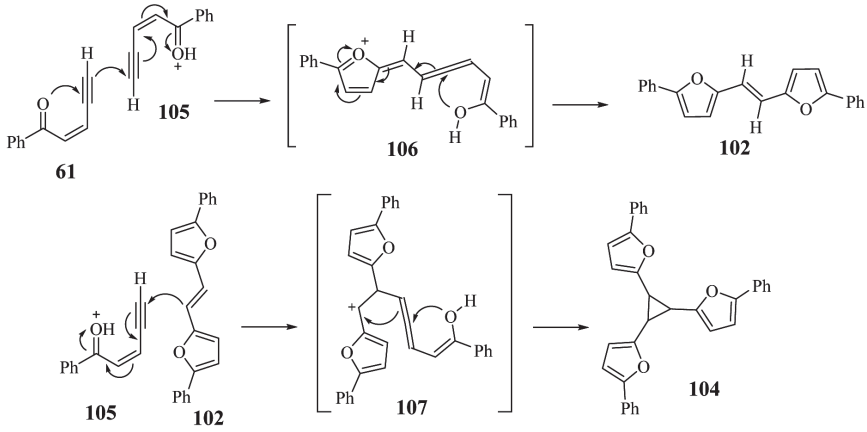


Схема 27

Как показано авторами работы [22] фураны **109** могут быть получены с хорошими выходами (80 %) путем окислительной изомеризации енинона **108** под действием 2-иодоксибензойной кислоты при нагревании в диметилсульфоксиде (схема 28).

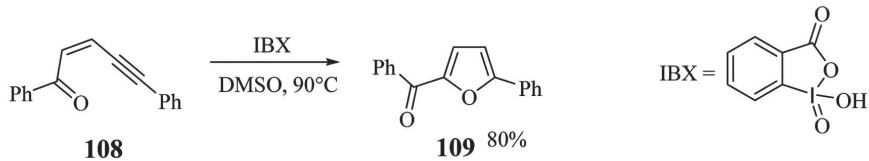


Схема 28

Предполагаемый механизм реакции описан на схеме 29. На первом этапе взаимодействия происходит присоединение электрофильной частицы по тройной связи енинона с образованием интермедиата **110**. Миграция гидроксила приводит к образованию структуры **111**, от которой происходит отрыв 1-иодоксибензойной кислоты (IBA), завершая процесс формирования 2-ацилфурана **109**.

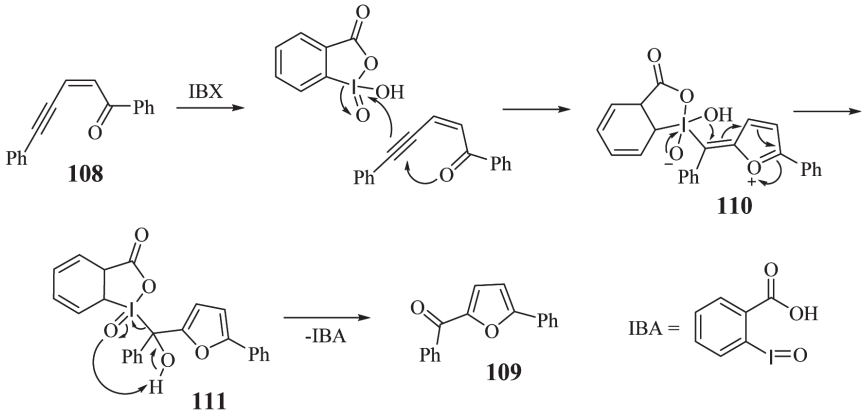


Схема 29

2. Циклизация ацетиленовых альдегидов в диоксоцикланы

Одним из самых распространенных методов получения 1,3-диоксоланов является взаимодействие альдегидов и кетонов с этиленгликолем в присутствии *p*-толуолсульфокислоты [43–47]. Таким образом, из бут-3-ин-2-она **112** был получен 2-этинил-2-метил-1,3-диоксолан **113** (схема 30) [48]. Для получения замещенных 1,3-диоксоланов используют различные замещенные 1,2-диолы [49].

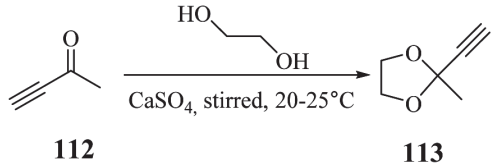
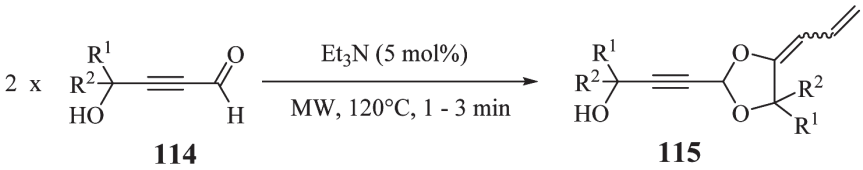


Схема 30

Альтернативным методом получения 1,3-диоксоланов является димеризация γ-гидроксипропиналей [50] **114**. Используя этот подход, авторам работы [51] удалось получить ряд замещенных этинил-1,3-диоксоланов **115** (схема 31).

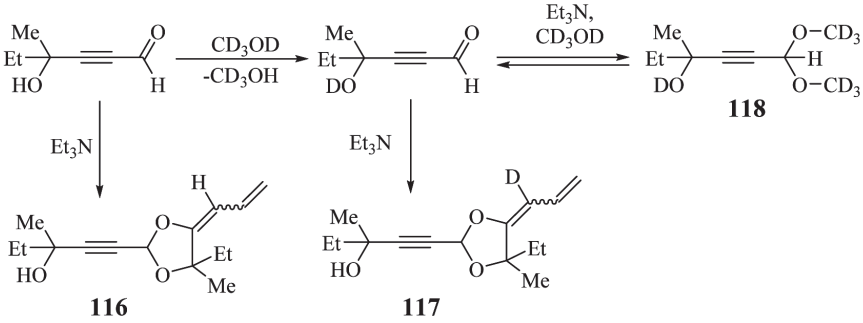


114 **115**

R^1=Me, Et, cyclohexyl;
R^2=Me, Et, Pr, *n*-C_6H_{13}, ^{i}amyl, cyclohexyl.

Схема 31

Однако проводя димеризацию в CD_3OD, помимо ожидаемого продукта **116**, образуется также дейтерированный продукт **117** и ацеталь **118** (схема 32).



116 **117** **118**

Схема 32

Авторы работы [52] для получения диоксоланов использовали димеризацию γ-гидроксипропиналей в ацетонитриле в присутствии DBU, что позволило провести реакцию в течение 15 минут с выходом в 85 % (схема 33).

В работе [53] был предложен способ получения 1,3-диоксациклан-2-илзамещенных 1,2,3-триазолов **121** путем кипячения фенилпропиналя **119** с диолом в бензоле в присутствии *p*-толуолсульфоксилоты с последующей обработкой полученного 1,3-диоксоциклоалкана **120** азидом калия (схема 34). В аналогичных условиях альдегид **122**

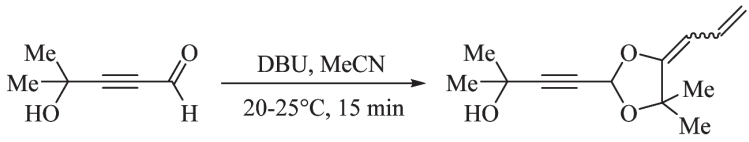


Схема 33

дает продукт **121** с низким выходом, так как реакция сопровождается смолообразованием.

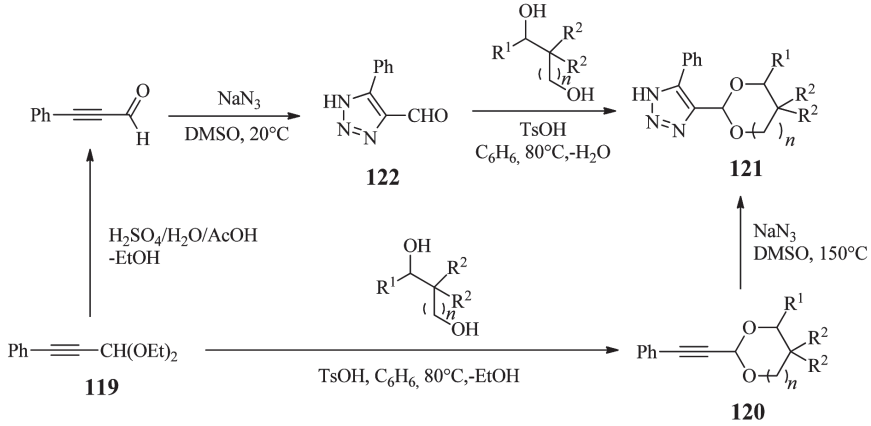


Схема 34

Ацеталеновые диоксолан **125** и диоксан **126** получены в результате взаимодействия 2,3-дибромпропионового альдегида **123** с диолами с дальнейшим дигидробромировании полученого циклического ацеталя **124** в жидком аммиаке в присутствии $NaNH_2$[54] (схема 35).

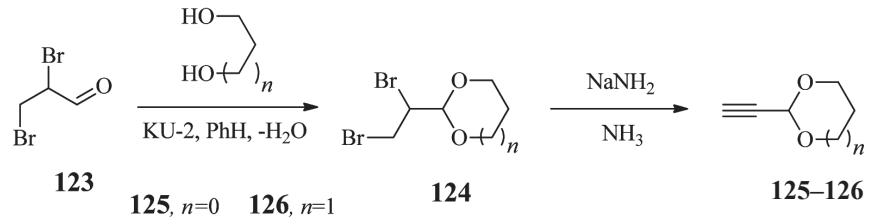
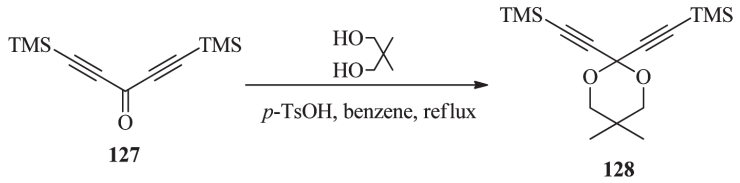


Схема 35

Диацетиленовый кетон **127** при взаимодействии с 2,2-диметилпропан-1,3-диолом образует 1,3-диоксан **128** [55–59] (схема 36).



127 **128**

Схема 36

Литература

1. *Jana R., Paul S., Biswas A., Ray J. K*. Copper-catalyzed addition of water affording highly substituted furan and unusual formation of naphthofuran ring from 3-(1-alkenyl)-2-alkene-1-al // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51. – No. 2 – P. 273–276.

2. *Cao H., Zhan H., Cen J., Lin J., Lin Y., Zhu Q., Fu M., Jiang H*. Copper-catalyzed C-O bond formation: an efficient one-pot highly regioselective synthesis of furans from (2-furyl)carbene complexes // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – No. 2 – P. 1080–1083.

3. *Tharra P., Baire B*. Mild Approach to 2-Acylfurans via Intercepted Meyer–Schuster Rearrangement of 6-Hydroxyhex-2-en-4-ynals // Org. Chem. – 2015. – V. 80. – No. 16. – P. 8314–8328.

4. *Donnelly D.M.X., Meegan M.J*. Furans and their Benzo Derivatives. Synthesis and Applications // Comprehensive Heterocyclic Chemistry. – 1984. – V. 4. – P. 657–712.

5. *Maier M*. Furan as a Building Block in Synthesis // Organic Synthesis Highlights II. – Weinheim.: VCH, 1995. – P. 231–242.

6. *Dean F. M*. Recent advances in furan chemistry. Part I // Adv. Heterocycl. Chem. – 1982. – V. 30. – P. 167–238.

7. *Rahn C.H., Sand D.M., Wedmid Y., Schlenk H., Krick T.P., Glass R.L*. Synthesis of naturally occurring furan fatty acids // J. Org. Chem. – 1979. – V. 44. – No. 19. – P. 3420–3424.

8. *Hasma H., Subramaniam A*. The occurrence of a furanoid fatty acid in *Hevea brasiliensis* latex // Lipids. – 1978. – V. 13. – No. 12. – P. 905–907.

9. European Pharmacopeia: Eighth edition // Council of Europe. – 2013. – V. 2. – P. 1459–3655.

10. *Zhan H., Lin X., Qiu Y., Du Z., Li P., Li Y., Cao H.* Palladium-Catalyzed Formation of C=C Bonds: A Regioselective Strategy for the Synthesis of 2-Vinylfurans by 1,2-Shift of Palladium-Carbene Complexes // Eur. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2013. – No. 12 – P. 2284–2287.

11. *Murata T., Murai M., Ikeda Y., Miki K., Ohe K.* Pd- and Cu-catalyzed one-pot multicomponent synthesis of hetero α,α'-dimers of heterocycles // Org. Lett. – 2012. – V. 14. – No. 9. – P. 2296–2299.

12. *Bell I., Jones E.R.H., Whiting M.C.* Researches on acetylenic compounds. Part LXI. The synthesis of three polyacetylenic esters // J. Chem. Soc. – 1958. – V. 0 – P. 1313–1322.

13. *Miki K., Kato Y., Uemura S., Ohe K.* Catalytic nucleophilic addition reaction to (2-Furyl)carbene intermediates generated from carbonyl-ene-ynes // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 2008. – V. 81. – No. 9. – P. 1158–1165.

14. *Clark J.S., Boyer A., Aimon A., Garcia P.E., Lindsay D.M., Symington A.D.F., Danoy Y.* Organocatalytic Synthesis of Highly Substituted Furfuryl Alcohols and Amines // Angew.Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – No. 48. – P. 12128–12131.

15. *Casey C.P., Strotman N.A.* Furan forming reactions of cis-2-alken-4-yn-1-ones // J. Org. Chem. – 2005. – V. 70. – No.7. – P. 2576–2581.

16. Kotora M., Negishi E. Regio- and stereoselective synthesis of γ-alkylidenebutenolides and related compounds // Tetrahedron Lett. – 1997. – V. 53. – No.20. – P. 6707–6738.

17. *Zhou L.-H., Yu X.-Q., Pu L.* Reactivity of a propiolate dimmer with nucleophiles and an efficient synthesis of dimethyl α-aminoadipate // Tetrahedron Lett. – 2010. –V. 51. – No.20. – P. 425–427.

18. *Chavan A.S., Deng J.C., Chuang S.C.* α(δ')-Michael Addition of Alkyl Amines to Dimethyl (*E*)-hex-2-en-4-ynedioate: Synthesis of α,β-Dehydroamino Acid Derivatives // Molecules. – 2013. – V. 18. – No. 3. – P. 2611–2622.

19. *Голованов А.А., Гусев Д.М., Вологжанина А.В., Бекин В.В., Писарева В.С.* Нуклеофильное тиилирование 1,5-дизамещенных пент-2-ен-4-ин-1-онов // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – №1. – С. 21–28.

20. *Голованов А.А., Один И.С., Вологжанина А.В., Бекин В.В., Небритова А.Е.* Синтез 5-амино-1,5-диарил-2,4-пентадиен-1-онов // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. – № 7. – С. 963–967.

21. *Голованов А.А., Бекин В.В., Один И. С., Чертов А.Ю., Григорьева О.Б., Писарева В.С.* Нуклеофильное присоединение гетероциклических аминов к сопряженным ениновым кетонам // Журнал органической химии. – 2015. – Т. 51. – № 12. – С. 1723–1727.

22. *Du X., Chen H., Liu Y*. New synthetic approach for the construction of multisubstituted 2-acyl furans by the IBX-mediated cascade oxidation/cyclization of cis-2-en-4-yn-1-ols (IBX=2-iodoxybenzoic acid) // Chem. Eur. J. – 2008. – V. 14. – No.31. – P. 9495–9498.

23. *Yue D., Ca N.D., Larock R.C*. Syntheses of isochromenes and naphthalenes by electrophilic cyclization of acetylenic arenecarboxaldehydes // J. Org. Chem. – 2006. – V. 71. – No. 9. – P. 3381–3388.

24. *Herndon J.W., Wang H*. Coupling of Fischer Carbene Complexes with Conjugated Enediynes: Generation of Chromium-Complexed Diradicals via the Moore Cyclization and Subsequent Radical Trapping Reactions // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63. – No 14. – P. 4562–4663.

25. *Kumar Patti R., Duan S., Camacho-Davila A., Waynant K., Dunn K.A., Herndon J.W.* Synthesis of hydronaphthalenes through coupling of enyne-carbonyl compounds that contain pendant alkane groups with Fischer carbene complexes // Tetrahedron Lett. – 2010. – V. 51. – No 28. – P. 3682–3684.

26. *Oh C.H., Lee S.J., Lee J.H., Y.J.Na*. Regioselectivities in alkyne activation: synthesis of 2-(bicyclo[3.1.0]hexan-1-yl)furan derivatives by Au-catalyzed cyclization and cyclopropanation // Chem. Commun. – 2008. – No. 44. – P. 5794–5796.

27. *Iyoda M., Ogura F., Azuma T., Akiyama S., Nakagawa M*. Syntheses of Tetra-*t*-butylhexakisdehydro[18]annuleno[26]annulenedione and Di-*t*-butyldifurotrisdehydro[18]annulene // Chem. Lett. – 1982. – V.11. – No. 11 – P. 1867–1870.

28. *Gandhi S., Baire B*. Ag(I) Catalyzed Cascade Approach to 2(α-Hydroxyacyl)pyrroles // Chemistry Select. – 2017. – V. 2. – No. 13 – P. 3964–3967.

29. *Miki K., Nishino F., Ohe K., Uemura S*. Novel approach for catalytic cyclopropanation of alkenes via (2-furyl)carbene complexes from 1-benzoyl-cis-1-buten-3-yne // J. Am. Chem. Soc. – 2002. – V. 124. – No. 19. – P. 5260–5261.

30. *Washitake Y., Ohe K., Uemura S. Miki K., Yokoi T., Nishino F., Kato Y.* Catalytic cyclopropanation of alkenes via (2-Furyl)carbene complexes

from 1-benzoyl-cis-1-buten-3-yne with transition metal compounds // J. Org. Chem. – 2004. – V. 69. – No. 5. – P. 1557–1564.

31. *Xia Y., Qu S., Xiao Q., Wang Z.-X., Qu P., Chen L., Liu Z., Tian L., Huang Z., Zhang Y., Wang J.* Palladium-catalyzed carbene migratory insertion using conjugated ene-yne-ketones as carbene precursors // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 135. – No. 36. – P. 13502–13511.

32. *González Jes., González Jav., Pérez-Calleja C., López L.A., Vicente R.* Zinc-catalyzed synthesis of functionalized furans and triarylmethanes from enynones and alcohols or azoles: Dual X-H bond activation by Zinc // Angew. Chem. Int. Ed. – 2013. – V. 52. – No. 22. – P. 5853–5857.

33. *Vicente R., González J., Riesgo L., González J., López L.A*. Catalytic generation of Zinc carbenes from alkynes: Zinc-catalyzed cyclopropanation and Si-H bond insertion reactions // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. – V. 51. – No.32. – P. 8063–8067

34. *Yang J.-M., Li Z.-Q., Li M.-L., He Q., Zhu S.-F., Zhou Q.-L*. Catalytic B–H bond insertion reactions using alkynes as carbene precursors // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – No. 10. – P. 3784–3789.

35. *Yashiro K., Ito S., Kayaki S., Sakata K., Mizota I., Hachiya I., Shimizu M*. Titanium tetraiodide-mediated diastereoselective iodo aldol and Mannich reactions of γ-alkoxy-α,β-alkynyl ketone derivatives // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 72. – No. 43. – P. 6875–6885.

36. *Hachiya I., Ito S., Kayaki S., Shimizu M*. Diastereoselective iodo aldol reaction of γ-alkoxy α,β-alkynyl ketone derivatives promoted by titanium tetraiodide // Asian. J. Org. Chem. – 2013. – V. 2. – No. 11. – P. 931–934.

37. *Kuroda H., Hanaki E., Izawa H., Kano M., Itahashi H.A.* A convenient method for the preparation of α-vinylfurans by phosphine-initiated reactions of various substituted enynes bearing a carbonyl group with aldehydes // Tetrahedron Lett. – 2004. – V. 60. – No.8. – P. 1913–1920.

38. *Kuroda H., Hanaki E., Kawakami M*. A convenient method for the preparation of furans by the phosphine-initiated reactions of enynes bearing a carbonyl group // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40. – No.19. – P. 3753–3756.

39. *Golovanov A.A., Latypova D.R., Bekin V.V., Pisareva V.S., Vologzhanina A.V., Dokichev V.A*. Synthesis of 1,5-disubstituted (*E*)-pent-2-en-4-yn-1-ones // Russ. J. Org. Chem. – 2013. – V. 49. – No. 9. – P. 1264–1269.

40. *Голованов А.А., Бекин В.В., Злотский С.С., Кунавин Ю.А., Вологжанина А.В., Гусев Д.М., Бунев А.С.* Новый пример циклизации (*E*)-1,5-диарилпент-2-ен-4-ин-1-онов в функциональные производные фурана // Химя гетероциклических соединений. – 2015. – Т. 51. – № 10. – С. 929–932.

41. *Dong L.J., Fan T.T., Wang C., Sun J.* One-Pot Formation of Chiral Polysubstituted 3,4-Dihydropyrans via a Novel Organocatalytic Domino Sequence Involving Alkynal Self-Condensation // Org. Lett. – 2013. – V. 15. – No.1. – P. 204–207.

42. *Barluenga J., Vazquez-Villa H., Merino I., Ballesteros A., Gonzalez J.M.* The Reaction ofo-Alkynylarene and Heteroarene Carboxaldehyde Derivatives with Iodonium Ions and Nucleophiles: A Versatile and Regioselective Synthesis of 1H-Isochromene, Naphthalene, Indole, Benzofuran, and Benzothiophene Compounds // Chem. Eur. J. – 2006. – V. 12. – No. 22. – P. 5790–5805.

43. *Fernandes R.A., Chavan V.P.* A Concise Asymmetric Synthesis of (-)-Hongconin and (-)-1-epi-Hongconin // Eur. J. Org. Chem. – 2010. – V. 2010. – No. 22. – P. 4306–4311.

44. *Yamada O., Ogasawara K.* Asymmetric synthesis of sceletium alkaloids: (−)-mesembrine, (+)-sceletium A-4, (+)-tortuosamine and (+)-*N*-formyltortuosamine // Tetrahedron Lett. – 1998. – V. 39. – No. 42. – P. 7747–7750.

45. *Stolle A., Becker H., Salaun J., de Meijere A.* Enantioselective construction of spiro{cyclopropane-14′-bicyclo[3.3.0]oct-1-en-3-ones} // Tetrahedron Lett. – 1994. – V. 35. – No. 21. – P. 3521–3524.

46. *Snider B.B., Zhou J.* Synthesis of (+)-Sch 642305 by a Biomimetic Transannular Michael Reaction // Org. Lett. – 2006. – V. 8. –No. 7. – P. 1283–1286.

47. *Geyer M., Bauer J., Burschka C., Kraft P., Tacke R.* Synthesis and Olfactory Characterization of Novel Silicon-Containing Acyclic Dienone Musk Odorants // Eur. J. Inorg. Chem. – 2011. – V. 2011. – No. 17. – P. 2769–2776.

48. *Ando K., Houk K.N., Busch J., Menasse A., Sequin U.* Experimental and Computational Studies of Nucleophilic Additions of Metal Hydrides and Organometallics to Hindered Cyclohexanones // J. Org. Chem. – 1998. – V. 63. – No. 6. – P. 1761–1766.

49. *Gree D., Madiot V., Gree R.* High regio-and stereocontrol in the dehydroxy – fluorination of propargylic alcohols and the corresponding Cobalt-carbonyl complexes // Tetrahedron Lett. – 1999. – V. 40. – No. 35. – P. 6399–6402.

50. *Novokshonova I.A., Medvedeva A.S., Afonin A.V., Safronova L.P.* Unusual Dimerization of Ascetylene γ-Hydroxyaldehydes // Russ. J. Org. Chem. – 2004. – V. 40. – No. 8. – P. 1214–1215.

51. *Bulanov D.A., Novokshonova I.A., Safronova L.P., Ushakov I.A., Medvedeva A.S.* Highly efficient microwave assisted synthesis of polyfunctional 1,3-dioxolanes from γ –hydroxypropynals // Tetrahedron Lett. – 2016. – V. 57. – No. 2. – P. 172–176.

52. *Trofimov B.A., Shemyakina O.A., Mal'kina A.G., Stepanov A.V., Volostnykh O.G., I.A.Ushakov, Vashchenko A.V.* Organic Superbases in Annulation with Propargylic Alcohols: Straightforward Synthesis of the Functionalized Oxazolopyrrolohexahydropyrimidine and Oxazolohexahydropyrimidoazepine Scaffolds // Eur. J. Org. Chem. – 2016. – V. 2016. – No. 33. – P. 5465–5469.

53. *Злотский С.С., Раскильдина Г.З., Голованов А.А., Бормотин А.А., Бекин В.В*. Синтез 1,3-диоксациклан-2-илзамещенных 1,2,3-триазолов // Доклады Академии наук. Серия химическая. – 2017. – Т. 472. – № 1. – С. 43–46.

54. *Лукичева С.А., Голованов А.А., Начкебия Я.А., Бекин В.В., Раскильдина Г.З., Злотский С.С.* Синтез и некоторые превращения циклических ацеталей пропаргилового альдегида // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 88. – № 2. – С. 333–337.

55. *Brake M., Enkelmann V., Bunz U.H.F.* Synthesis and Characterization of Oxygen-Substituted Pericyclynes // J. Org. Chem. – 1996. – V. 61. – No. 4. – P. 1190–1191.

56. *Maurette L., Tedeschi C., Sermot E., Soleilhavoup M., Hussain F., Donnadieu B., Chauvin R.* Synthesis and stereochemical resolution of functional [5]pericyclynes // Tetrahedron. – 2004. – V. 60. – No 44. – P. 10077–10098.

57. *Li J., Yan W., Kishi Y.* Unified Synthesis of C_1–C_{19} Building Blocks of Halichondrins via Selective Activation/Coupling of Polyhalogenated Nucleophiles in (Ni)/Cr-Mediated Reactions // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – No. 19. – P. 6226–6231.

58. *Kojima A., Takemoto T., Sodeoka M., Shibasaki M.* Catalytic Asymmetric Synthesis of Halenaquinone and Halenaquinol // Synthesis. – 1998. – V. 1998. – S1. – P. 581–589.

59. *Jamison T.F., Shambayati S., Crowe W.E., Schreiber S.L.* Tandem Use of Cobalt-Mediated Reactions to Synthesize (+)-Epoxydictymene, a Diterpene Containing a Trans-Fused 5−5 Ring System // J. Am. Chem. Soc. – 1997. – V. 119. – No. 19. – P. 4353–4363.

Содержание

От научного редактора 3

А. Г. Дедов, Д. Ю. Марченко, Е. А. Иванова, Д. А. Санджиева. Твердофазные аналитические реагенты в тест-методах анализа жидких сред 4

А. В. Мамлиева, Н. Н. Михайлова, Ф. Н. Латыпова, Л. Г. Сергеева. Химия ацеталей в работах научной школы Д.Л. Рахманкулова и его учеников 33

В. Р. Ахметова, Р. В. Кунакова. Каскадная гетероциклизация сероводорода и меркаптанов 51

Д. Р. Латыпова, Э. Р. Ишмияров, Н. Н. Гибадуллина, В. А. Докичев. Синтез гексагидропиримидинов по реакциям Манниха и Биджинелли 70

Г. З. Раскильдина. Базовые нефтехимические соединения-платформы (диолы и триолы) и производные на их основе 90

Н. Н. Михайлова, И. Н. Сираева, Н. Р. Низамутдинова, А. А. Богомазова. Сернистые соединения нефти. Строение, свойства, области применения 105

К. Г. Абдульминев, А. Ф. Ахметов. Перспективные процессы снижения содержания бензола в риформате 116

Д. Е. Бугай, О. Р. Латыпов, Г. Р. Солоп. Опыт разработки и применения ингибиторов коррозии на основе органических соединений 124

Э. Г. Теляшев, Р. Р. Шириздданов, Н. А. Руднев, А. Р. Каримова, О. Н. Махмутова, Ю. А Хамзин. Современные тренды в нефтегазохимии 153

10. *Э. М. Мовсумзаде, И. З. Мухаметзянов, О. Ю. Полетаева.* Присадки к нефтепродуктам. Развитие и современные методы исследования 173

Г. Ю. Колчина, Э. М. Мовсумзаде. Синтез и изучение реакционной способности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам 185

Э. Х. Каримов, О. Х. Каримов, Э. М. Мовсумзаде, О. Ю. Полетаева, Г. Ю. Колчина. Модифицирование полимеров наночастицами металлов..... 201

Р. Р. Даминев, О. Х. Каримов, Л. З. Касьянова, Э. Х. Каримов. Применение микроволнового излучения в производстве мономеров..... 222

А. К. Мазитова. Пластификаторы поливинилхлорида..... 237

В. В. Зорин, Р. Н. Шахмаев, Н. И. Петухова. Био- и металлокомплексный катализ в регио- и стереонаправленном синтезе низкомолекулярных биорегуляторов..... 254

А. И. Габитов, Л. З. Рольник. Ингибиторы коррозии на основе гетероциклических соединений нефтехимии..... 277

Ю. И. Пузин, П. Ю. Пузин, Б. Н. Мастобаев. Регулируемый синтез полимерных материалов многоцелевого назначения..... 286

В. С. Тухватшин, И. В. Вакулин, Р. Ф. Талипов. Современные представления о механизме образования 1,3-диоксанов по реакции Принса..... 302

Р. М. Султанова, С. С. Злотский. Реакции циклических O- и S-ацеталей с металлокарбенами..... 320

С. Ю. Шавшукова. Опыт применения микроволнового излучения в органическом синтезе..... 337

О. С.Аношина, И. С. Один, Д. М. Гусев, А. А. Голованов. Методы синтеза кислородсодержащих гетероциклических соединений на основе ацетиленовых и винилацетиленовых производных..... 349

Научное издание

ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕФТЕХИМИЯ В УГНТУ
ИТОГИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Под общей редакцией академика АН РБ Р. Н. Бахтизина

Редактор: *Л. Д. Петрова*
Компьютерная верстка *Е. Т. Хомяковой*

Подписано в печать 24.12.2018. Формат 60×84 1/16. Бумага офисная «Снегурочка».
Гарнитура «TimesNewRoman». Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 22,09. Уч.-изд. л. 19.
Тираж 200 экз. Заказ № 45.

ГАУН РБ «Башкирская энциклопедия».
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55. Тел.: (347) 250-06-72.
http://www.bashenc.ru
E-mail: gilem@bashenc.ru

Отпечатано в типографии
ООО «Информационно-просветительский центр “Башакадемкнига”».
450006, г. Уфа, ул. Революционная, 55