

УДК 661.028:54-482
DOI: 10.17223/24135542/13/5

Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский

Уфимский государственный нефтяной технический университет (г. Уфа, Россия)

Новые пути получения и области применения реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов, созданных при поддержке региональных программ РФФИ

Приводятся сведения о региональных молодежных проектах, реализуемых Уфимским государственным нефтяным техническим университетом при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по направлению химия. Подробно изложена информация о научных стажировках молодых ученых (аспирантов) университета в ведущие высшие учебные заведения Российской Федерации. Описываются научные результаты, полученные в ходе выполнения грантов.

Ключевые слова: реактивы, реагенты, малотоннажные продукты, научные стажировки, нефтехимическое сырье.

Для ТЭК и АПК Башкортостана и РФ в целом важными и актуальными являются разработка и создание реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов (ингибиторы коррозии, растворители, ПАВ, присадки, пластификаторы, гербициды, инсектициды и др.), замещающих импортные образцы и материалы.

Для решения этих задач в нашем опорном вузе – Уфимском государственном нефтяном техническом университете (УГНТУ) – ведутся комплексные фундаментальные и поисковые исследования, направленные на полное квалифицированное использование отечественного нефтехимического сырья.

К этим работам на конкурсной основе был привлечен старший преподаватель кафедры «Химия, химические процессы и технологии» Тольяттинского государственного университета В.В. Бекин. Стажировка по программе РФФИ «Мобильность» (мол_нр) № 15-33-50471 осуществлялась в 2015 г., срок стажировки составил 4 месяца (научный руководитель д-р хим. наук, профессор С.С. Злотский). В результате были усовершенствованы методы и технологии получения линейных и циклических ацеталей из замещенных фенолов и пирокатехинов [1]. Осуществлен синтез новых полифункциональных бензо-1,3- и 1,4-диоксациклоалканов (рис. 1).

Были найдены пути замещения эндо- и экзоциклических атомов хлора в нефтехимических соединениях-платформах – алкил-, хлоралкил-, арил- и алкенил-гем-дихлорциклопропанах. Впервые получены соединения,

в молекулах которых содержатся циклоацетальный и гем-дихлорциклопропановый фрагменты.

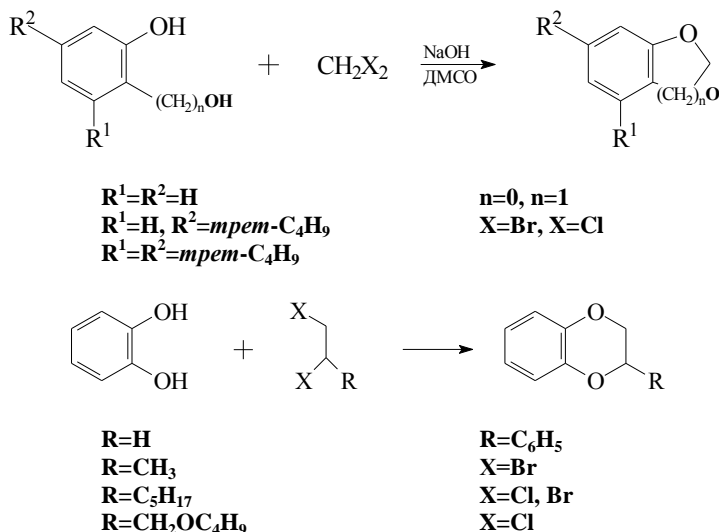


Рис. 1. Синтез новых полифункциональных бензо-1,3- и 1,4-диоксациклоалканов

Обнаружена высокая эффективность использования микроволнового излучения для стимулирования процессов, приводящих к замещенным циклическим ацеталам и гем-дихлорциклопропанам. Оценена гербицидная активность синтезированных соединений. Установлено, что 2-(*trans*-3-хлораллилокси)фенол проявляет гербицидную активность на посевах подсолнечника и пшеницы, уступая в 1,5–2 раза известному и используемому на практике гербициду Октапон-экстра. Отмечена ростостимулирующая активность 2-(2-хлор-аллилокси)фенола и 2-(*cis*-3-хлораллилокси)фенола по отношению к семенам подсолнечника и пшеницы, что представляет интерес в плане их практического использования в качестве регуляторов роста растений.

Широкий круг новых реагентов, тормозящих процессы разрушения конструкционных сталей (электрохимическая коррозия, механохимическая коррозия, сероводородная коррозия, биокоррозия), был получен в ходе стажировки ассистента кафедры «Химия, химические процессы и технологии» Тольяттинского государственного университета Е.В. Сухоносой [2]. Стажировка по программе РФФИ «Мобильность» № 16-33-50155 осуществлялась в 2016 г., срок стажировки составил 4 месяца (научный руководитель д-р хим. наук, профессор С.С. Злотский). В качестве исходных соединений были использованы базовые нефтехимические соединения-платформы – хлорметил- и оксиметилциклопропаны и 1,3-диоксацикланы. В результате алкилирования СН-кислот хлорметилциклопропанами и хлорметил-1,3-диоксацикланами получены новые ди- и моноэфиры, содержащие соответственно карбо- и гетероциклические фрагменты (рис. 2).

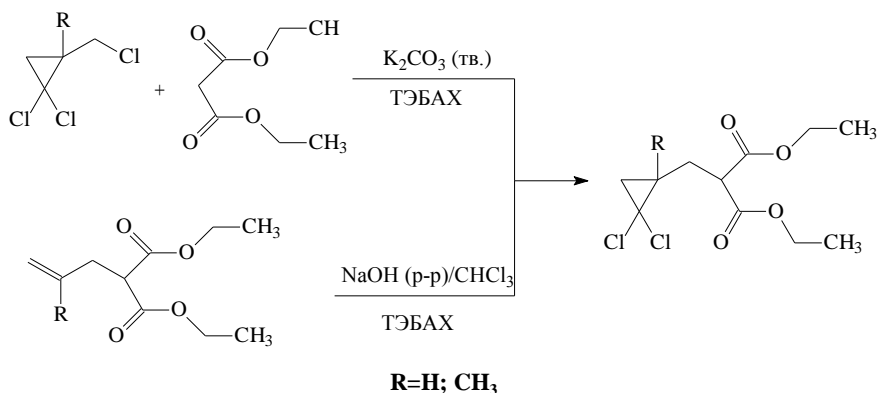


Рис. 2. Получение новых ди- и моноэфиров, содержащих соответственно карбо- и гетероциклические фрагменты

На примере цис-1,4-дихлорбутена-2 было установлено, что в продуктах СН-алкилирования одновременно присутствуют цикlopентеновые и циклопропановые структуры (рис. 3).

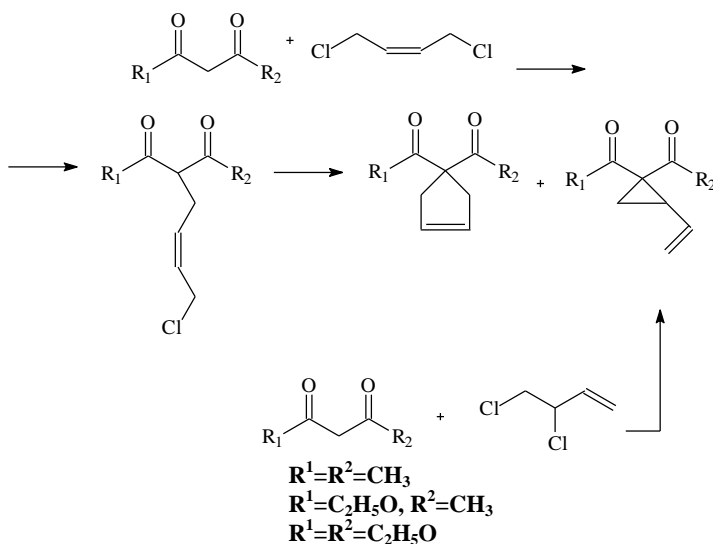


Рис. 3. Одновременное присутствие цикlopентеновых и циклопропановых структур в продуктах СН-алкилирования

Образование последних доказано встречным синтезом. Предложен механизм их образования, включающий перегруппировку промежуточного аллильного катиона.

Осуществлен малостадийный синтез полифункциональных барбитуратов, обладающих высокой биологической активностью и перспективных в плане получения на их основе ингибиторов окисления биомолекул (рис. 4).

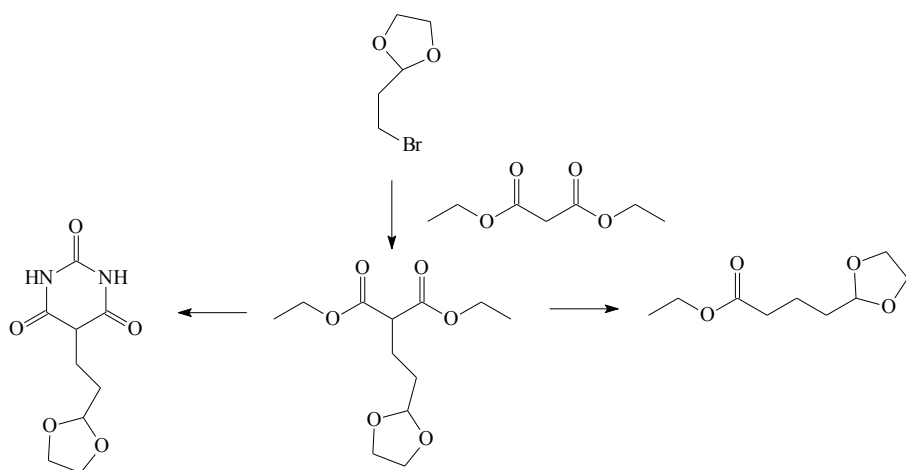


Рис. 4. Малостадийный синтез полифункциональных барбитуратов с высокой биологической активностью

На втором этапе исследований было осуществлено N-алкилирование первичных и вторичных аминов 4-хлорметил-1,3-диоксоланом и гем-дихлорциклопропаном. Различные первичные амины были успешно вовлечены в реакцию с хлорметил-гем-дихлорциклопропаном и 4-хлорметил-1,3-диоксоланом, в результате с количественным выходом получены соответствующие вторичные амины (рис. 5).

В изученных условиях практически полностью исключалось исчерпывающее N-алкилирование и образование четвертичных солей. Синтезированные втор.-амины оказались весьма реакционноспособными и были количественно переведены в третичные структуры.

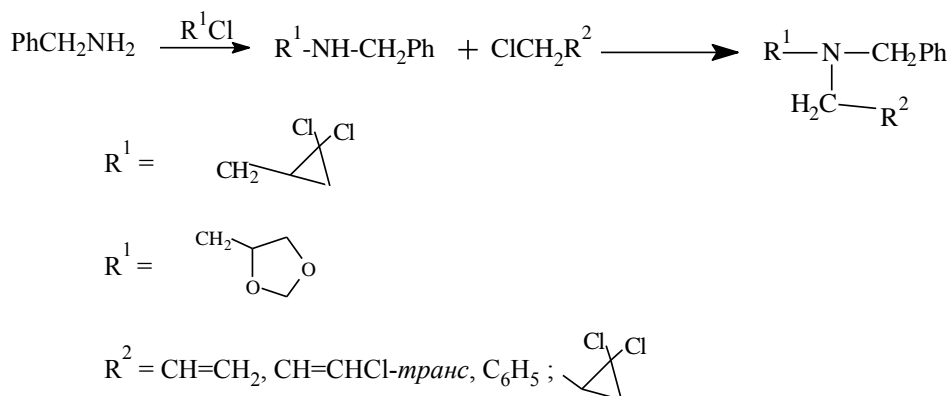


Рис. 5. N-алкилирование первичных и вторичных аминов 4-хлорметил-1,3-диоксоланом и гем-дихлорциклопропаном

На основе оксиметил-1,3-диоксациклоалканов были получены различные сложные эфиры и уретаны. В частности, производные арилоксиуксусных

кислот проявили высокую гербицидную и рострегулирующую активность. Соответствующие фениловые и аллиловые эфиры были использованы в синтезе замещенных диолов и их производных, обладающих высокой противомикробной и противогрибковой активностью.

Это направление исследований получило свое развитие в работах стажера кафедры «Общая химия», научного сотрудника лаборатории базовых масел отдела масел ПАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (ПАО «СвНИИ НП») И.А. Куликовой. Стажировка по программе РФФИ «Мобильность» № 16-33-50267 осуществлялась в 2016 г., срок стажировки составил 2 месяца (научный руководитель канд. хим. наук Н.Н. Михайлова). Полученные эфиры и диэфиры при их добавлении к гидравлическим минеральным маслам увеличивали скорость фильтрации в условиях обводнения и улучшали противоизносные свойства [3]. Получены данные позволяющие прогнозировать эксплуатационные характеристики масел, содержащих циклические ацетали.

Работа М.Д. Ибрагимовой (ассистент кафедры «Химическая технология нефти и газа» Грозненского государственного нефтяного технического университета) в рамках стажировки по программе РФФИ «Мобильность» № 15-33-50126 в 2015 г. (научный руководитель д-р хим. наук, профессор Р.М. Султанова) позволила углубить и расширить известные представления о внедрении алкоксикарбонилкарбенов по связям углерод-гетероатом [4]. В реакции диазометана с 1,3-диоксацикланами были количественно получены соответствующие производные 1,4-диоксанкарбоновых кислот (рис. 6).

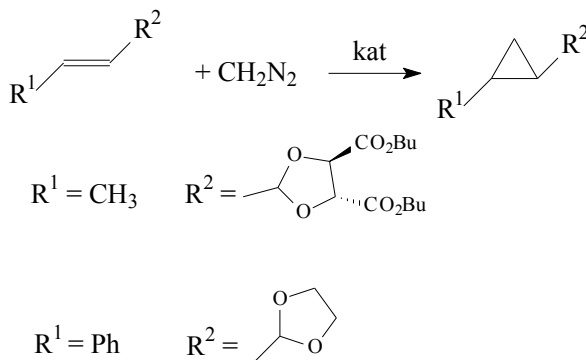


Рис. 6. Получение производных 1,4-диоксанкарбоновых кислот

Подобраны металлокомплексные катализаторы, обеспечивающие высокую регио- и стереоселективность процесса.

В случае 1,3-оксатиолонов промежуточный илид образуется координацией карбена с атомом серы. Это позволяет селективно синтезировать требуемые замещенные 1,4-оксатианы (рис. 7).

Для получения соединений в молекулах которых сочетаются карбо- и гетероциклы пригодным оказалось дихлоркарбенирование 2-винил- и 4-оксиметил-1,3-диоксацикланов. Для полученных гетероциклов характерна высокая противомикробная и противогрибковая активность.

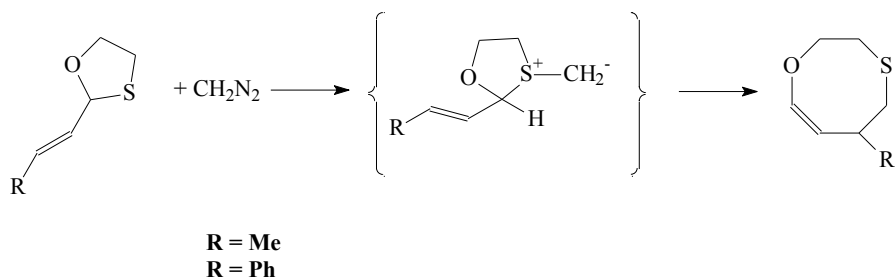


Рис. 7. Синтез замещенных 1,4-оксатианов

В повышении квалификации научных работников нашего опорного вуза – УГНТУ – существенную помощь оказывают поддержанные РФФИ стажировки молодых научных сотрудников в ведущих научных отечественных исследовательских центрах.

Под руководством д-ра хим. наук, профессора Санкт-Петербургского государственного университета А.В. Васильева аспирант УГНТУ Г.Н. Сахабутдинова выполнила комплексную работу по получению реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов из 5-оксиметилфурфуrolа [5] (стажировка по программе РФФИ «Мобильность» № 17-303-50017 осуществлялась в 2017–2018 гг., срок стажировки составил 5 месяцев). В ходе работы было изучено превращение «соединения-платформы» 5-гидрокси-метилфурфуrolа (5-ГМФ) с этиленгликолем и глицерином в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов (рис. 8).

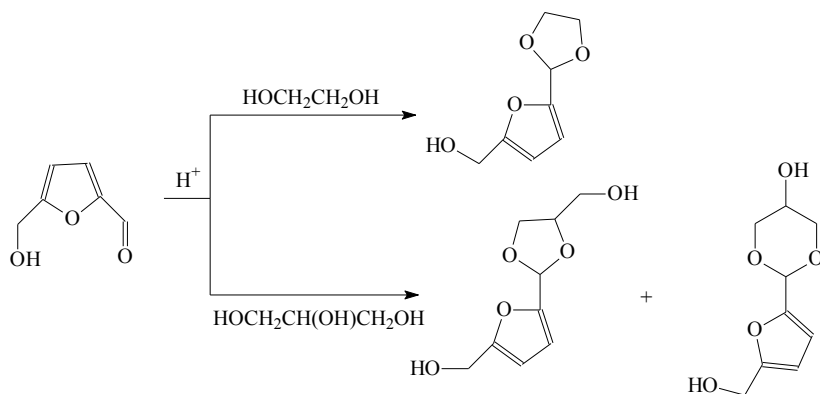


Рис. 8. Превращение «соединения-платформы» 5-ГМФ с этиленгликолем и глицерином в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов

Показано, что при взаимодействии 5-ГМФ с этиленгликолем образуется соответствующий циклический ацеталь. Установлено, что реакция глицерина и 5-ГМФ протекает с образованием пяти- и шестизвенных изомеров в соотношении 6 : 4. Восстановлением 5-ГМФ с борогидридом натрия получен 2,5-диоксиметилфуран, который при нагревании с хлористым тиоилом дает 2,5-дихлорметилфуран. Установлено, что взаимодействие

2,5-дихлорметилфурана с избытком метилата натрия (реакция Вильямсона) привело к образованию соответствующего продукта – 2,5-диметоксиметилфурана. Показано, что при алкилировании бензолом 5-ГМФ в присутствии трифторметансульфоновой кислоты $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ селективно образуется 5-бензил-2-формилфуран. Восстановлением карбонильной группы 5-бензил-2-формилфурана до гидроксильной был получен с количественным выходом 2-гидроксиметил-5-бензилфуран. Разработан новый метод получения 2,5-дибензилфурана в присутствии кислотных активаторов. Исследовано взаимодействие этил-2-диазо-3-оксобутаноата со спиртами под действием трифлата меди(II), приводящее к получению этил- α -алкокси-3-оксобутаноатов. Ряд полученных соединений прошел первичное тестирование на биологическую активность, обнаружены соединения-лидеры, обладающие противовоспалительными свойствами на уровне лучших мировых эталонов.

Аспиранту УГНТУ А.В. Байбуртли РФФИ в 2017 г. предоставил возможность пройти стажировку в течение 5 месяцев в Ярославском государственном университете им. П.Г. Демидова под руководством д-ра хим. наук, профессора Е.М. Плисса. Тема стажировки – «Экспериментальные и расчетные методы изучения термоокислительных превращений непредельных органических и биоорганических соединений». В ходе стажировки были проведены физико-химическое изучение и моделирование цепных процессов термоокислительной деструкции органических и биоорганических непредельных соединений на примере мономера 1,1-дихлор-2-винил-2-метилциклопропана (ДХВМЦ) и его полимера. Окисление мономера и полимера (в растворе) проведено с помощью автоматизированной манометрической установки с постоянным регулированием давления кислорода (УМД) и компьютерной регистрацией кинетики процесса. Установлена кинетическая схема процесса и выявлен механизм окисления. Получен параметр окисляемости: отношение константы продолжения цепи к корню квадратному из скорости обрыва цепи. Установлено, что основным продуктом окисления является полипероксид. При окислительной деструкции образуются концевые гидропероксидные фрагменты. Для нового ингибитора – окси-3,5-диметиланилина ($\text{N(PhOH)}_2\text{Co}$) – показано, что в начальный период процесса он действует как эффективный ингибитор окисления, а затем как катализатор.

Литература

1. Бекин В.В., Богомазова А.А., Злотский С.С. Современная химия бензо-1,3- и 1,4-диоксациклоалканов // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22, № 3. С. 27–30.
2. Сухонослова Е.В., Злотский С.С., Чанышев Р.Р. Функционализация и трансформация хлор- и оксиметил-гем-дихлорциклопропанов и 1,3-диоксациклоалканов с целью получения новых реактивов, реагентов, малотоннажных продуктов // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 1. С. 7–11.
3. Куликова И.А., Михайлова Н.Н., Валиев В.Ф., Богомазова А.А. Производные циклических ацеталей и циклопропанов как компоненты антиокислительных присадок к маслам и полимерам // Башкирский химический журнал. 2017. Т. 24, № 1. С. 40–43.

4. Ибрагимова М.Д., Михайлова Н.Н., Султанова Р.М. Диазосоединения в синтезе полифункциональных кислородсодержащих гетероциклических соединений // Башкирский химический журнал. 2015. Т. 22, № 3. С. 53–57.
5. Васильев А.В., Сахабутдинова Г.Н. Синтез и превращения некоторых пяти- и шестичленных гетероциклов в сильных кислотах // Башкирский химический журнал. 2018. Т. 25, № 1. С. 5–12.

Информация об авторах:

Михайлова Наталья Николаевна, кандидат химических наук, доцент Уфимского государственного нефтяного технического университета (г. Уфа, Россия). E-mail: ximik2008@mail.ru

Злотский Семен Соломонович, доктор химических наук, профессор Уфимского государственного нефтяного технического университета (г. Уфа, Россия).

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2019, 13, 42–50. DOI: 10.17223/24135542/13/5

N.N. Mikhailova, S.S. Zlotskii

Ufa State Petroleum Technological University (Ufa, Russia)

New ways of obtaining and use of reagents and low-tonnage products created with the support of regional programs of the RFBR

The article provides information about regional youth projects implemented by the Ufa State Petroleum Technological University with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research in the field of Chemistry. The scientific results obtained during the implementation of grants are described.

In particular, the assistant Professor of the department "Chemistry, chemical processes and technologies" of Togliatti State University V.V. Bekin was involved in these works on a competitive base in 2015. As a result, linear and cyclic acetals technology from substituted phenols and pyrocatechins were improved.

When the assistant of the department "Chemistry, chemical processes and technologies" of Togliatti State University E.V. Sukhonosova was on the training, she has synthesized a wide range of new reagents, which slow down the destruction process of structural steels.

Trainee's researcher I.A. Kulikova at the lube feedstock laboratory of the oils department of PJSC «Srednevolzhsky Research Institute for Petroleum Refining» has developed this line of research in own works. The resulting esters and diesters, when added to hydraulic oils increased the filtration rate under watering conditions and improved antiwear properties. The data obtained allow us to predict the performance characteristics of oils containing cyclic acetals.

In 2015 M.D. Ibragimova (Assistant of the Department "Chemical technology of petroleum and gas" of the Grozny State Petroleum Technical University) carried out work which allowed deepening and expanding the known ideas about the introduction of alkoxy carbonyl carbenes on carbon-heteroatom bonds.

The article deals with internships not only for young researchers at USPTU, but also for graduate students of the University to other Universities.

Postgraduate student USPTU G.N. Sakhabutdinova under the supervision of Professor A.V. Vasilyeva from St. Petersburg State University performed complex work on obtaining chemical, reactive chemical and low-tonnage products from 5-hydroxymethylfurfural. In the course of the work, the transformation of the "platform chemical" 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) with ethylene glycol and glycerine in the presence of homogenous and heterogenous catalysts was studied.

In 2017, the Russian Foundation for Basic Research provided an opportunity to study placement for the postgraduate student USPTU A.V. Bayburtli at P.G. Demidov Yaroslavl State University under the supervision of Professor E.M. Plissa. The subject of the training was «Experimental and computational methods for studying the thermal-oxidative transformations of unsaturated organic and bio-organic compounds».

Key words: reagents, low-tonnage products, scientific internships, petrochemical raw materials.

References

1. Bekin V.V., Bogomazova A.A., Zlotsky S.S. *Modern chemistry of benzyl-1,3- and 1,4-dioxacycloalkanes*. Bashkir chemical journal. 2015, 22(3), 27–30.
2. Sukhonosova E.V., Zlotsky S.S., Chanyshv R.R. [Functionalization and transformation of chloro- and hydroxymethyl-gem-dichlorocyclopropanes and 1,3-dioxacyclanes for obtaining of new reagents and small-tonnage products]. Bashkir chemical journal. 2017, 24(1), 7–11.
3. Kulikova I.A., Mikhailova N.N., Valiev V.F., Bogomazova A.A. [Derivatives cyclic acetals and cyclopropanes as components of antioxidant additives to oils and polymers]. *Bashkir chemical journal*. 2017, 4(1), 40–43.
4. Ibragimova M.D., Mikhailova N.N., Sultanova R.M. [Diazocompounds in the synthesis of polyfunctional oxygen-containing heterocyclic compounds]. *Bashkir chemical journal*. 2015, 22(3), 53–57.
5. Vasiliev A.V., Sakhabutdinova G.N. [Synthesis and transformations of some five- and six-membered heterocycles in strong acids media]. *Bashkir chemical journal*. 2018, 25(1), 5–12.

Information about the authors:

Mikhailova Natalia, PhD in Chemistry, Associated Professor at the department of General, analytic and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (Ufa, Russia). E-mail: ximik2008@mail.ru

Zlotskii Semen, Doctor of Sciences in Chemistry, Head of department of General, analytic and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (Ufa, Russia).