



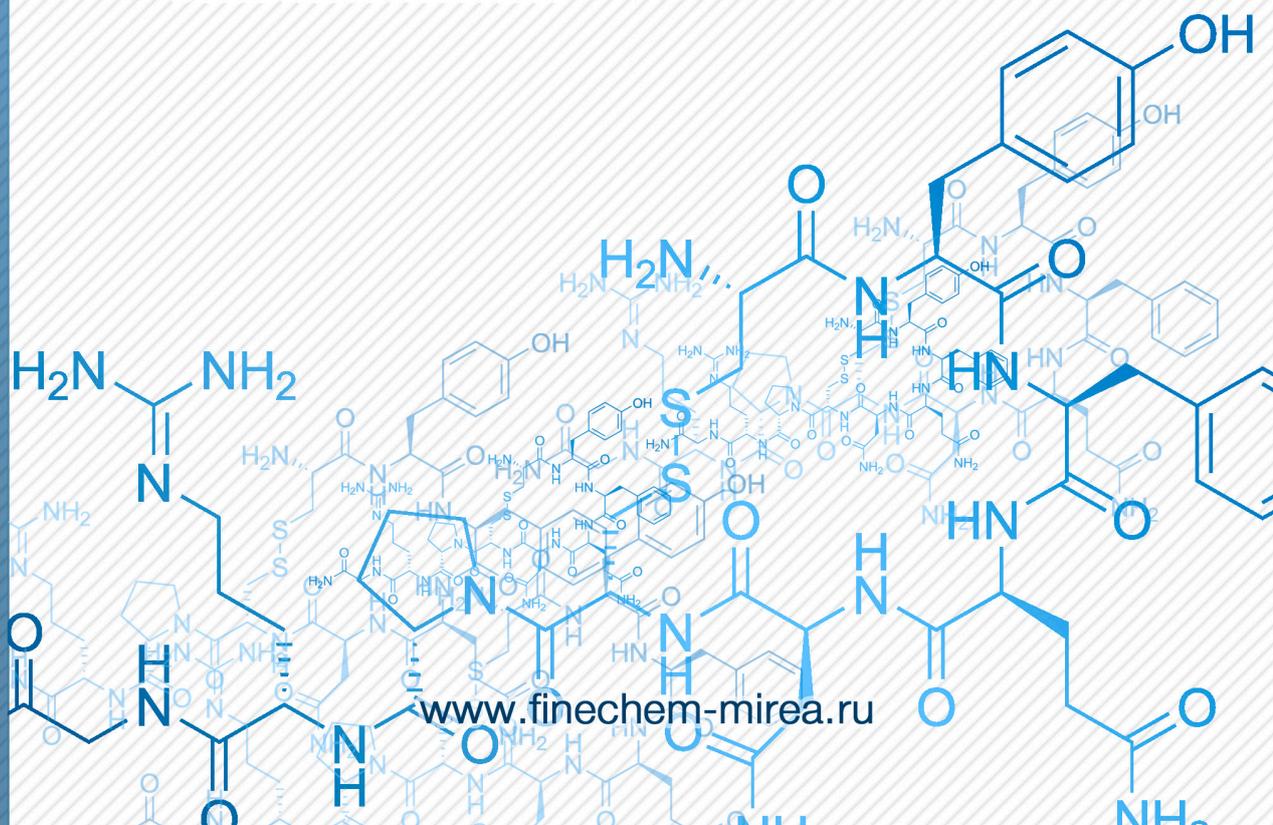
# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## Fine Chemical Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

17(4)

2022





ISSN 2410-6593 (Print)  
ISSN 2686-7575 (Online)

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine  
Chemical  
Technologies

- | Теоретические основы химической технологии
- | Химия и технология органических веществ
- | Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- | Биохимия и биотехнология
- | Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- | Химия и технология неорганических материалов
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
Том 17, № 4, 2022

Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies  
Vol. 17, No. 4, 2022

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4>  
[www.finechem-mirea.ru](http://www.finechem-mirea.ru)

**Тонкие химические технологии =  
Fine Chemical Technologies  
2022, том 17, № 4**

Научно-технический рецензируемый журнал «Тонкие химические технологии» освещает современные достижения фундаментальных и прикладных исследований в области тонких химических технологий, включая теоретические основы химической технологии, химию и технологию лекарственных препаратов и биологически активных соединений, органических веществ и неорганических материалов, биохимию и биотехнологию, синтез и переработку полимеров и композитов на их основе, аналитические и математические методы и информационные системы в химии и химической технологии.

**Учредитель и издатель**

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»  
119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Периодичность: один раз в два месяца.

Журнал основан в 2006 году. До 2015 года издавался под названием «Вестник МИТХТ» (ISSN 1819-1487).

**Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов ВАК РФ.**

**Индексируется:**

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts,  
РИНЦ (Science Index), RSCI,  
Ulrich's International Periodicals Directory

**Главный редактор:**

**Тимошенко Андрей Всеволодович** – д.т.н., к.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, [timoshenko@mirea.ru](mailto:timoshenko@mirea.ru)

**Заместитель главного редактора:**

**Фомичёв Валерий Вячеславович** – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

**Выпускающий редактор:**

**Дураков Сергей Алексеевич** – к.х.н., доцент, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, [durakov@mirea.ru](mailto:durakov@mirea.ru)

**Редакция:**

Зав. редакцией к.т.н. Г.Д. Середина  
Научные редакторы д.х.н., проф. Т.М. Буслаева  
д.х.н., проф. А.А. Ищенко  
д.т.н., проф. В.Ф. Корнюшко  
д.т.н., проф. А.В. Марков  
д.х.н., проф. Ю.П. Мирошников  
д.х.н., проф. В.А. Тверской  
Компьютерная верстка Л.Г. Семерня  
119571, Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119.  
Тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto:seredina@mirea.ru)

Регистрационный номер и дата принятия решения о регистрации СМИ: ПИ № ФС 77-74580 от 14.12.2018 г. СМИ зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)

Индекс по Объединенному каталогу «Пресса России»: **36924**

**Tonkie Khimicheskie Tekhnologii =  
Fine Chemical Technologies  
2022, vol. 17, no. 4**

The peer-reviewed scientific and technical journal Fine Chemical Technologies highlights the modern achievements of fundamental and applied research in the field of fine chemical technologies, including theoretical bases of chemical technology, chemistry and technology of medicinal compounds and biologically active substances, organic substances and inorganic materials, biochemistry and biotechnology, synthesis and processing of polymers and polymeric composites, analytical and mathematical methods and information systems in chemistry and chemical technology.

**Founder and Publisher**

Federal State Budget  
Educational Institution of Higher Education  
“MIREA – Russian Technological University”  
78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Publication frequency: bimonthly.

The journal was founded in 2006. The name was Vestnik MITHHT until 2015 (ISSN 1819-1487).

**The journal is included into the List of peer-reviewed science press of the State Commission for Academic Degrees and Titles of the Russian Federation.**

**The journal is indexed:**

SCOPUS, DOAJ, Chemical Abstracts, Science Index, RSCI,  
Ulrich's International Periodicals Directory

**Editor-in-Chief:**

**Andrey V. Timoshenko** – Dr. Sci. (Eng.), Cand. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 56576076700, ResearcherID Y-8709-2018, <https://orcid.org/0000-0002-6511-7440>, [timoshenko@mirea.ru](mailto:timoshenko@mirea.ru)

**Deputy Editor-in-Chief:**

**Valery V. Fomichev** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 57196028937, <http://orcid.org/0000-0003-4840-0655>, [fomichev@mirea.ru](mailto:fomichev@mirea.ru)

**Executive Editor:**

**Sergey A. Durakov** – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation, Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, <http://orcid.org/0000-0003-4842-3283>, [durakov@mirea.ru](mailto:durakov@mirea.ru)

**Editorial staff:**

Managing Editor Cand. Sci. (Eng.) Galina D. Seredina  
Science editors Dr. Sci. (Chem.), Prof. Tatyana M. Buslaeva  
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Anatolii A. Ischenko  
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Valery F. Kornushko  
Dr. Sci. (Eng.), Prof. Anatolii V. Markov  
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Yuri P. Miroshnikov  
Dr. Sci. (Chem.), Prof. Vladimir A. Tverskoy  
Desktop publishing Larisa G. Semernya  
86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russian Federation.  
Phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88)  
E-mail: [seredina@mirea.ru](mailto:seredina@mirea.ru)

The registration number ПИ № ФС 77-74580 was issued in December 14, 2018 by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology, and Mass Media of Russia

The subscription index of *Pressa Rossii*: **36924**

## Редакционная коллегия

**Блохин Андрей Викторович** – д.х.н., профессор Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, [blokhin@bsu.by](mailto:blokhin@bsu.by)

**Верёвкин Сергей Петрович** – д.т.н., профессор Университета г. Росток, Росток, Германия. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, [Sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:Sergey.verevkin@uni-rostock.de).

**Жижин Константин Юрьевич** – член-корр. Российской академии наук (РАН), д.х.н., профессор, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, [kyuzhizhin@igic.ras.ru](mailto:kyuzhizhin@igic.ras.ru).

**Иванов Игорь Владимирович** – д.х.н., профессор, МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, [ivanov\\_i@mirea.ru](mailto:ivanov_i@mirea.ru).

**Кардона Карлос Ариэль** – PhD, профессор Национального университета Колумбии, Манисалес, Колумбия. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, [ccardonaal@unal.edu.co](mailto:ccardonaal@unal.edu.co).

**Койфман Оскар Иосифович** – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Ивановского государственного химико-технологического университета, Иваново, Российская Федерация. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, [president@isuct.ru](mailto:president@isuct.ru).

**Крут'ко Эльвира Тихоновна** – д.т.н., профессор Белорусского государственного технологического университета, Минск, Беларусь. Scopus Author ID 6602297257, [ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru).

**Мирошников Анатолий Иванович** – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН, член Президиума РАН, председатель Президиума Пушкинского научного центра РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, [aiv@ibch.ru](mailto:aiv@ibch.ru).

**Музафаров Азиз Мансурович** – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Российская Федерация. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, [aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru).

## Editorial Board

**Andrey V. Blokhin** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Belarusian State University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 7101971167, ResearcherID AAF-8122-2019, <https://orcid.org/0000-0003-4778-5872>, [blokhin@bsu.by](mailto:blokhin@bsu.by)

**Sergey P. Verevkin** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, University of Rostock, Rostock, Germany. Scopus Author ID 7006607848, ResearcherID G-3243-2011, <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>, [Sergey.verevkin@uni-rostock.de](mailto:Sergey.verevkin@uni-rostock.de).

**Konstantin Yu. Zhizhin** – Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences (RAS), Dr. Sci. (Chem.), Professor, N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 6701495620, ResearcherID C-5681-2013, <http://orcid.org/0000-0002-4475-124X>, [kyuzhizhin@igic.ras.ru](mailto:kyuzhizhin@igic.ras.ru).

**Igor V. Ivanov** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 34770109800, ResearcherID I-5606-2016, <http://orcid.org/0000-0003-0543-2067>, [ivanov\\_i@mirea.ru](mailto:ivanov_i@mirea.ru).

**Carlos A. Cardona** – PhD (Eng.), Professor, National University of Columbia, Manizales, Colombia. Scopus Author ID 7004278560, <http://orcid.org/0000-0002-0237-2313>, [ccardonaal@unal.edu.co](mailto:ccardonaal@unal.edu.co).

**Oskar I. Koifman** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russian Federation. Scopus Author ID 6602070468, ResearcherID R-1020-2016, <http://orcid.org/0000-0002-1764-0819>, [president@isuct.ru](mailto:president@isuct.ru).

**Elvira T. Krut'ko** – Dr. Sci. (Eng.), Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus. Scopus Author ID 6602297257, [ela\\_krutko@mail.ru](mailto:ela_krutko@mail.ru).

**Anatolii I. Miroshnikov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, M.M. Shemyakin and Yu.A. Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry of the RAS, Member of the Presidium of the RAS, Chairman of the Presidium of the RAS Pushchino Research Center, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7006592304, ResearcherID G-5017-2017, [aiv@ibch.ru](mailto:aiv@ibch.ru).

**Aziz M. Muzafarov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the RAS, Moscow, Russian Federation. Scopus Author ID 7004472780, ResearcherID G-1644-2011, <https://orcid.org/0000-0002-3050-3253>, [aziz@ineos.ac.ru](mailto:aziz@ineos.ac.ru).

**Новаков Иван Александрович** – академик РАН, д.х.н., профессор, президент Волгоградского государственного технического университета, Волгоград, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, [president@vstu.ru](mailto:president@vstu.ru).

**Озерин Александр Никифорович** – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, [ozerin@ispm.ru](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Пакканен Тапани** – PhD, профессор, Департамент химии, Университет Восточной Финляндии, Йоенсуу, Финляндия.  
Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto:tapani.pakkanen@uef.fi).

**Помбейро Армандо** – академик Академии наук Лиссабона, PhD, профессор, президент Центра структурной химии Высшего технического института университета Лиссабона, Португалия.  
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, [pombeiro@ist.utl.pt](mailto:pombeiro@ist.utl.pt).

**Пышный Дмитрий Владимирович** – член-корр. РАН, д.х.н., профессор, Институт химической биологии и фундаментальной медицины Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, [pyshnyi@niboch.nsc.ru](mailto:pyshnyi@niboch.nsc.ru).

**Сигов Александр Сергеевич** – академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, президент МИРЭА – Российского технологического университета, Москва, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, [sigov@mirea.ru](mailto:sigov@mirea.ru).

**Тойкка Александр Матвеевич** – д.х.н., профессор, Институт химии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 6603464176, Researcher ID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, [a.toikka@spbu.ru](mailto:a.toikka@spbu.ru).

**Трохимчук Анджей** – д.х.н., профессор, Химический факультет Вроцлавского политехнического университета, Вроцлав, Польша.  
Scopus Author ID 7003604847, [andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl](mailto:andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl).

**Тсivadze Аслан Юсупович** – академик РАН, д.х.н., профессор, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Российская Федерация.  
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, [tsiv@phyche.ac.ru](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

**Ivan A. Novakov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, President of the Volgograd State Technical University, Volgograd, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7003436556, ResearcherID I-4668-2015, <http://orcid.org/0000-0002-0980-6591>, [president@vstu.ru](mailto:president@vstu.ru).

**Alexander N. Ozerin** – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the RAS, Moscow, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7006188944, ResearcherID J-1866-2018, <https://orcid.org/0000-0001-7505-6090>, [ozerin@ispm.ru](mailto:ozerin@ispm.ru).

**Tapani A. Pakkanen** – PhD, Professor, Department of Chemistry, University of Eastern Finland, Joensuu, Finland.  
Scopus Author ID 7102310323, [tapani.pakkanen@uef.fi](mailto:tapani.pakkanen@uef.fi).

**Armando J.L. Pombeiro** – Academician at the Academy of Sciences of Lisbon, PhD, Professor, President of the Center for Structural Chemistry of the Higher Technical Institute of the University of Lisbon, Lisbon, Portugal.  
Scopus Author ID 7006067269, ResearcherID I-5945-2012, <https://orcid.org/0000-0001-8323-888X>, [pombeiro@ist.utl.pt](mailto:pombeiro@ist.utl.pt).

**Dmitrii V. Pyshnyi** – Corresponding Member of the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemical Biology and Fundamental Medicine, Siberian Branch of the RAS, Novosibirsk, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7006677629, ResearcherID F-4729-2013, <https://orcid.org/0000-0002-2587-3719>, [pyshnyi@niboch.nsc.ru](mailto:pyshnyi@niboch.nsc.ru).

**Alexander S. Sigov** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, President of MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russian Federation.  
Scopus Author ID 35557510600, ResearcherID L-4103-2017, [sigov@mirea.ru](mailto:sigov@mirea.ru).

**Alexander M. Toikka** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Chemistry, Saint Petersburg State University, St. Petersburg, Russian Federation.  
Scopus Author ID 6603464176, ResearcherID A-5698-2010, <http://orcid.org/0000-0002-1863-5528>, [a.toikka@spbu.ru](mailto:a.toikka@spbu.ru).

**Andrzej W. Trochimczuk** – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Faculty of Chemistry, Wrocław University of Science and Technology, Wrocław, Poland.  
Scopus Author ID 7003604847, [andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl](mailto:andrzej.trochimczuk@pwr.edu.pl).

**Aslan Yu. Tsivadze** – Academician at the RAS, Dr. Sci. (Chem.), Professor, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Moscow, Russian Federation.  
Scopus Author ID 7004245066, ResearcherID G-7422-2014, [tsiv@phyche.ac.ru](mailto:tsiv@phyche.ac.ru).

**СОДЕРЖАНИЕ**

**CONTENTS**

**Химия и технология  
органических веществ**

**Chemistry and Technology  
of Organic Substances**

*Дураков С.А., Колобов А.А., Флид В.Р.*  
Особенности гетерогенно-каталитических  
превращений напряженных карбоциклических  
соединений норборненового ряда 275

*Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V.R.*  
Features of heterogeneous catalytic  
transformations of strained carbocyclic  
compounds of the norbornene series

*Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М., Шишкин Е.В.,  
Попов Ю.В.*  
Синтез стабилизаторов на основе глицеридов  
монокарбоновых кислот для промышленных  
хлорпарафинов 298

*Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Shishkin E.V.,  
Popov Yu.V.*  
Synthesis of stabilizers based on glycerides  
of monocarboxylic acids for industrial  
chloroparaffins

**Химия и технология лекарственных  
препаратов и биологически  
активных соединений**

**Chemistry and Technology  
of Medicinal Compounds  
and Biologically Active Substances**

*Гребенкина Л.Е., Прутков А.Н., Матвеев А.В.,  
Чудинов М.В.*  
Синтез 5-оксиметил-1,2,4-триазол-  
3-карбоксамидов 311

*Grebenkina L.E., Prutkov A.N., Matveev A.V.,  
Chudinov M.V.*  
Synthesis of 5-oxymethyl-1,2,4-triazole-  
3-carboxamides

*Ештукова-Щеглова Е.А., Перевощицова К.А.,  
Ештуков-Щеглов А.В., Чешков Д.А.,  
Маслов М.А.*

Аминирование эпоксидов как удобный  
способ синтеза липофильных полиаминов

323

*Eshtukova-Shcheglova E.A., Perevoshchikova K.A.,  
Eshtukov-Shcheglov A.V., Cheshkov D.A.,  
Maslov M.A.*

Amination of epoxides as a convenient  
approach for lipophilic polyamines synthesis

*Ha A.C., Nguyen T., Nguyen P.A., Nguyen V.M.*  
Antibacterial activity of green fabricated  
silver-doped titanates

335

*Ha A.C., Nguyen T., Nguyen P.A., Nguyen V.M.*  
Antibacterial activity of green fabricated  
silver-doped titanates

### **Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе**

### **Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites**

*Николаев А.А., Кондратов А.П.*  
Скрытая маркировка прозрачной пленки  
полипропилена

346

*Nikolaev A.A., Kondratov A.P.*  
Method for hidden marking of transparent  
polypropylene film

### **Химия и технология неорганических материалов**

### **Chemistry and Technology of Inorganic Materials**

*Меденников О.А., Шабельская Н.П.*  
Технология переработки фосфогипса  
в люминесцентный краситель  
на основе сульфида кальция

357

*Medennikov O.A., Shabelskaya N.P.*  
Technology for processing phosphogypsum  
into a fluorescent dye  
based on calcium sulfide

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>



УДК 547.315+544.478

ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ

**Особенности гетерогенно-каталитических превращений  
напряженных карбоциклических соединений норборненового ряда**

**С.А. Дураков<sup>✉</sup>, А.А. Колобов, В.Р. Флид**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

<sup>✉</sup> Автор для переписки, e-mail: [s.a.durakov@mail.ru](mailto:s.a.durakov@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Каталитические процессы с участием норборнена (НБН) и норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Проблемы избирательности и технологичности этих реакций принципиально важны для их практической реализации. Целью обзора является обобщение последних достижений в области создания гетерогенных катализаторов для получения и превращений перспективных НБН- и НБД-производных с сохранением напряженного карбоциклического каркаса в реакциях их изомеризации и димеризации.

**Результаты.** Рассмотрены различные стратегии подбора катализаторов и перспективы развития гетерогенного катализа для синтезов на основе НБН и НБД производных. Показана возможность селективного проведения циклической димеризации и изомеризации НБН и НБД. Обсуждены факторы, влияющие на направление реакций и позволяющие сохранять напряженную норборнановую структуру.

**Выводы.** Анализ современного состояния данной проблемы показывает, что в настоящее время технологические показатели процессов превращения НБД и НБН-производных с участием гетерогенных катализаторов существенно уступают гомогенным системам. Их оптимизация, увеличение производительности и регенерация катализатора требует дальнейшего изучения и совершенствования. Тем не менее, на данном этапе достигнуты определенные успехи. В ряде процессов удастся не только сохранить напряженный

карбоциклический каркас, но и установить пути управления регио- и стерео-селективностью. В некоторых случаях применение гетерогенных катализаторов позволяет направить процесс в совершенно новое русло, не имеющее аналогов для гомогенных систем.

**Ключевые слова:** норборнен, норборнадиен, гетерогенный катализ, димеризация, изомеризация, переходные металлы, цеолиты, напряженные карбоциклические соединения

**Для цитирования:** Дураков С.А., Колобов А.А., Флид В.Р. Особенности гетерогенно-каталитических превращений напряженных карбоциклических соединений норборненового ряда. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(4):275–297. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>

## REVIEW ARTICLE

# Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series

Sergey A. Durakov✉, Alexey A. Kolobov, Vitaly R. Flid

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [s.a.durakov@mail.ru](mailto:s.a.durakov@mail.ru)

### Abstract

**Objectives.** Catalytic processes involving norbornene (NBN) and norbornadiene (NBD) offer exceptional opportunities for the synthesis of a wide range of hard-to-reach polycyclic hydrocarbons. The problems of selectivity and manufacturability of these reactions are fundamentally important for their practical implementation. The aim of this review is to summarize the latest advances in the field of designing heterogeneous catalysts for the preparation and transformation of promising NBN- and NBD-derivatives with the maintenance of a strained carbocyclic framework in isomerization and dimerization reactions of these compounds.

**Results.** Various strategies for the selection of catalysts and prospects for the development of heterogeneous catalysis for syntheses based on NBN and NBD derivatives were considered. The possibility of selective cyclic dimerization and isomerization of NBN and NBD was shown. The factors that affect the direction of the reactions and make it possible to maintain the strained norbornane structure were discussed.

**Conclusions.** An analysis of the current state of this problem showed that at present, the technological parameters of the conversion of NBD and NBN derivatives with the participation of heterogeneous catalysts are significantly inferior to homogeneous systems. In order to improve the productivity of these processes and design catalyst regeneration, further investigations are required. However, some progress in these areas has already been made. In a number of processes, it is possible not only to maintain the strained carbocyclic framework, but also to establish ways to control regio- and stereo-selectivity. In some cases, the use of heterogeneous catalysts allows the process to be direct into a completely new path, which has no analogues for homogeneous systems.

**Keywords:** norbornene, norbornadiene, heterogeneous catalysis, dimerization, isomerization, transition metals, zeolites, strained carbocyclic compounds

**For citation:** Durakov S.A., Kolobov A.A., Flid V.R. Features of heterogeneous catalytic transformations of strained carbocyclic compounds of the norbornene series. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):275–297 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-275-297>

## ВВЕДЕНИЕ

Норборнадиен (НБД), норборнен (НБН) и их производные занимают важное место в органическом и нефтехимическом синтезе [1]. За 70-летнюю историю эти соединения нашли применение в парфюмерной промышленности [2–5], медицине [6–9], сельском хозяйстве [10–12] в производстве полимерных материалов с уникальными свойствами [13–22], микроэлектронике и фотонике [23–27], в качестве конвертеров солнечной энергии [28–34], топлив с различными свойствами [35–47] и так далее. Количество публикаций и патентов, связанных с получением и использованием производных НБН и НБД, в 2022 г. превысило 35 тыс. Благодаря своему уникальному строению эти соединения выходят на передний план в современной химии и химической технологии (рис. 1).

НБН, НБД и некоторые их простейшие производные имеют надежную сырьевую базу, так как образуются из крупнотоннажных продуктов переработки нефти или угля: дициклопентадиена (ДЦПД), 1,3-циклопентадиена (ЦПД), ацетилена, алкенов и алкадиенов различного строения [46, 48–50]. Производство ЦПД может легко сочетаться с производством других продуктов, в частности, этилена и изопрена [46, 51, 52]. В настоящее время далеко не весь ЦПД находит квалифицированное применение, поэтому поиск новых перспективных путей его использования весьма актуален. При этом сам ЦПД уже сейчас может быть получен не только в ходе переработки фракций нефти или технологией прямого сжигания угольного сырья, но и путем синтеза из натуральных продуктов (рис. 2) [53, 54].

Несмотря на чрезвычайно богатые синтетические возможности, использование производных

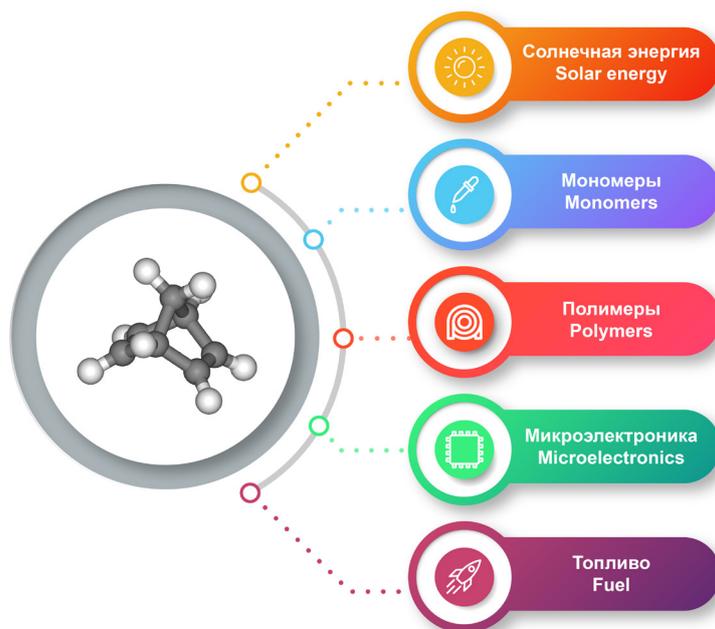


Рис. 1. Области применения производных норборнена и норборнадиена.

Fig. 1. Application areas of norbornene and norbornadiene derivatives.

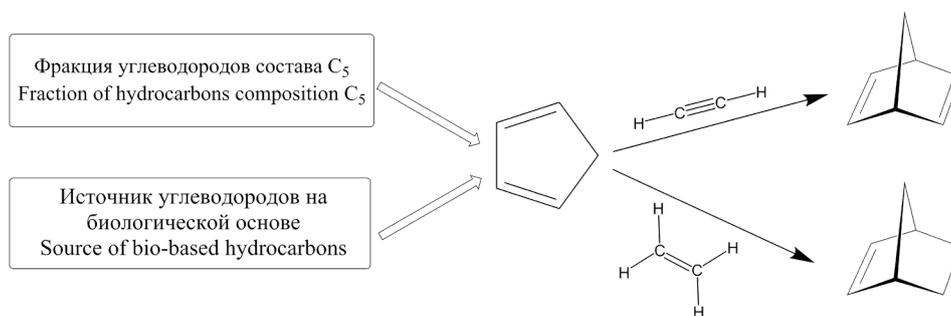


Рис. 2. Схема получения НБД и НБН.  
Fig. 2. Scheme of obtaining NBD and NBN.

НБН и НБД в качестве универсальных субстратов на сегодняшний день достаточно ограничено. Особенности строения норборнанового карбоциклического каркаса предполагает наличие у таких соединений всех видов изомерии: скелетной, регио-, стерео- и энантио-изометрии. В реальных синтезах это приводит к образованию смесей изомеров. Трудности разделения близких по свойствам изомерных продуктов, их анализа, включая установление строения изомеров, а также современные проблемы рационального использования реагентов во многом ограничивают крупномасштабное применение НБН и НБД. С другой стороны, реакции циклоприсоединения (рис. 3) с участием НБД имеют неограниченные возможности для изучения и реализации различных направлений и уровней изомерии. Эти обстоятельства могут быть весьма продуктивными для отработки новых методов и подходов, решающих проблемы технологичности и селективности различного уровня в таких процессах.

В настоящее время подавляющее число работ по синтезу карбоциклических соединений на основе НБН и НБД связано с использованием

гомогенного металлокомплексного катализа. Применение его методов и подходов путем направленного подбора металла, лигандного окружения и реакционных условий позволило определить стратегические направления совершенствования этих процессов.

Большие успехи были достигнуты в последние 15–20 лет, когда начались систематические исследования кинетики и механизмов реакций с участием НБН и НБД [55–59], а также начали применяться методы квантовой химии для таких объектов и процессов [60–65]. Синергизм этих интенсивно развивающихся направлений уже сейчас позволяет направленно разрабатывать и оптимизировать реакционные условия с целью получения индивидуальных продуктов и материалов с особыми свойствами на их основе. Дальнейшее развитие стратегии, связанной с сочетанием теоретических и экспериментальных подходов при обязательном наличии обратных связей, позволит не только снизить трудоемкость и оптимизировать экспериментальные исследования, но и лучше понимать механизмы изучаемых процессов для создания высокоэффективных катализаторов.

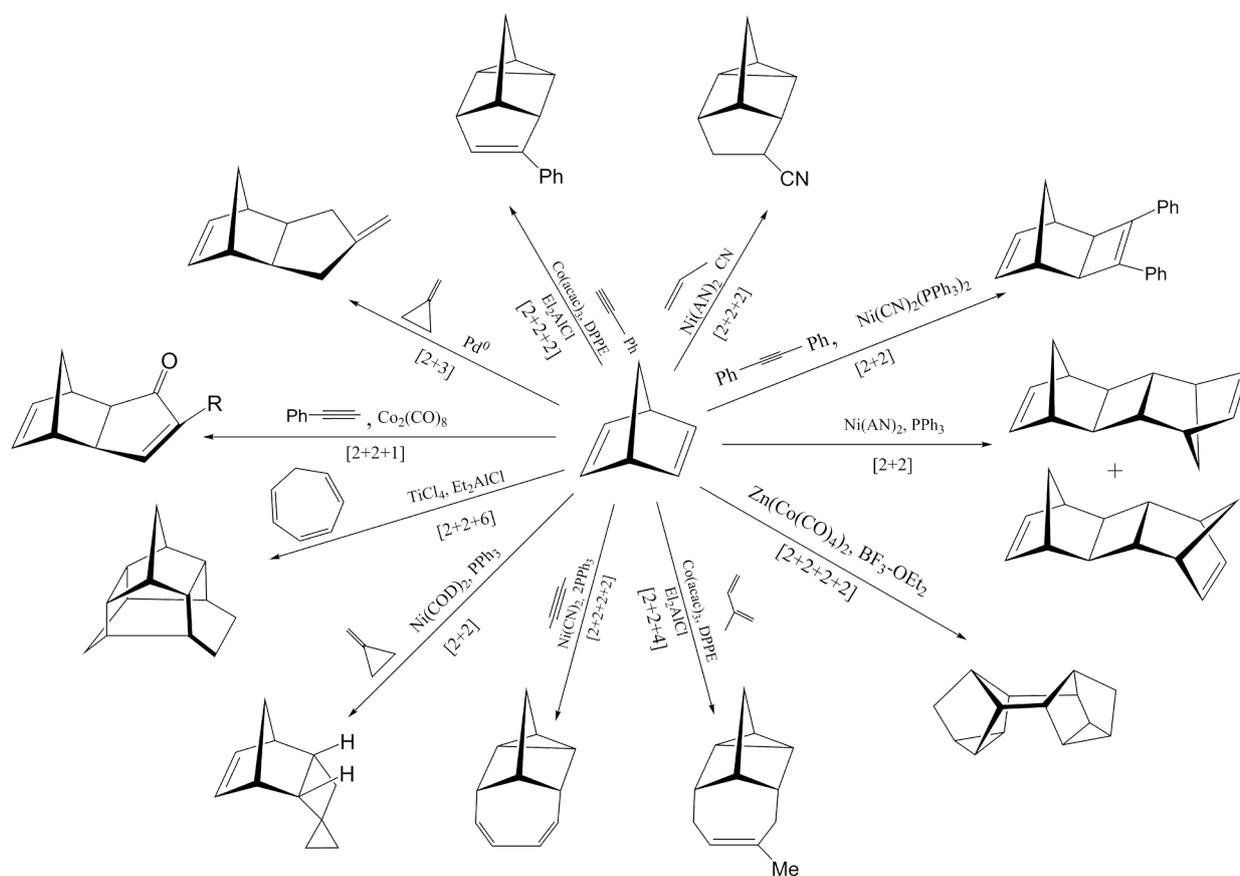


Рис. 3. Некоторые каталитические реакции содимеризации с участием НБД.  
 Fig. 3. Some catalytic codimerization reactions involving NBD.

В этот же период начались исследования по разработке гетерогенных каталитических систем, имеющих несомненные технологические преимущества перед гомогенными. Возможность простого отделения катализатора от продуктов реакции и применение проточных типов реакторов в случае гетерогенного катализа значительно увеличивает экономическую эффективность подобного рода процессов [66–68]. Однако здесь следует подчеркнуть, что главной и принципиальной проблемой при применении гетерогенных систем является сохранение напряженной норборнановой структуры в продуктах. Гетерогенные катализаторы проявляют активность в более жестких условиях по сравнению с гомогенными, что может приводить к разрушению напряженного каркаса НБН и НБД производных. Кроме того, неоднородность поверхности и состава активных центров катализаторов такого типа приводит к значительному снижению их активности и селективности по сравнению с гомогенными системами [69].

Учитывая, что количество работ в области каталитической химии НБН- и НБД-производных чрезвычайно велико и синтетические аспекты были отражены в значительном числе фундаментальных обзоров и монографий [1, 29, 44, 70–76], в настоящей работе сделаны акценты на применение и развитие гетерогенного катализа преимущественно к исходным реагентам. Рассмотрение процессов получения полимерных материалов на основе НБН и НБД, а также каталитические превращения квадрициклана (КЦ) и его производных, получаемых в результате фотохимической изомеризации или разложения НБД, выходит за рамки данной работы. При необходимости, эти и некоторые другие сведения могут быть получены из работ [1, 20, 77, 78]. В данном обзоре преимущественно рассмотрено современное состояние гетерогенно-каталитических превращений с участием НБН, НБД и их производных, нацеленных на получение важных мономеров и полупродуктов, сохраняющих исходную норборнановую структуру и, по возможности, активную двойную связь в норборненовом кольце.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НОРБОРНАДИЕНА

Обратимая валентная изомеризация НБД в богатый энергией КЦ является многообещающей реакцией аккумуляции солнечной энергии. Известно, что в течение одного часа Солнце дает больше энергии поверхности Земли, чем люди потребляют за целый год, при этом большая ее часть просто неэффективно

рассеивается на поверхности. В связи с этим, возможность черпать этот огромный потенциал является важным этапом развития энергетики, и создание эффективных технологий в этой области критически необходимо. В системе НБД↔КЦ солнечная энергия аккумулируется и преобразовывается в хранимую форму на молекулярном уровне, поскольку в результате фотореакции НБД→КЦ происходит образование метастабильной структуры, содержащей высоконапряженные фрагменты: два циклопропановых и циклобутановых кольца. В дальнейшем накопленная энергия может быть оперативно высвобождена в виде тепловой (110 кДж/моль) путем обратной каталитической реакции КЦ→НБД. Дополнительными преимуществами систем, основанных на этой реакции, является то, что они обходят проблемы, связанные с периодическим типом производства энергии солнечными батареями, а низкая молекулярная масса НБД обеспечивает высокую эффективность и емкость хранения энергии (рис. 4).

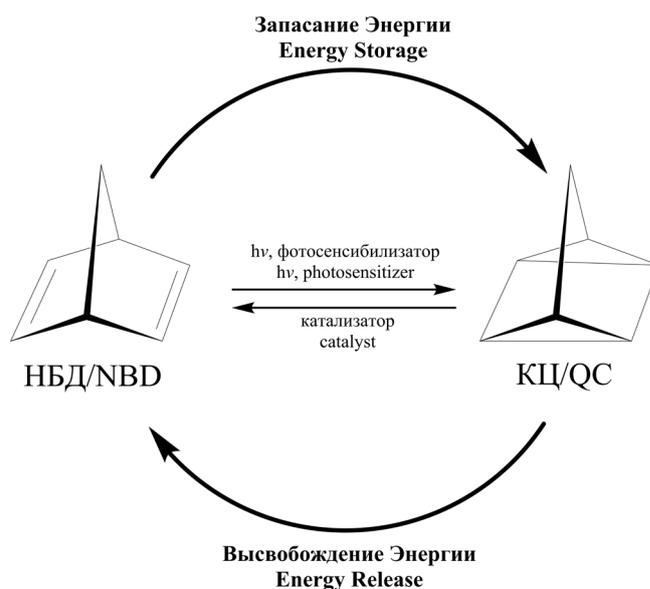


Рис. 4. Схема изомеризации в системе НБД↔КЦ.  
Fig. 4. Scheme of isomerization in the NBD↔QC system.

Несмотря на то, что системе НБД↔КЦ посвящено несколько фундаментальных обзоров [28–31, 79], постоянно продолжается ее совершенствование в плане оптимизации условий как прямой фотореакции, так и обратного каталитического процесса.

### Прямая изомеризация НБД→КЦ

Изомеризация НБД в КЦ происходит при облучении, однако молекулы НБД не могут напрямую поглощать солнечную энергию. Протеканию данной изомеризации способствуют

сенсibilизаторы или фотокатализаторы. В связи с этим, для реализации данного процесса учеными были использованы кетоны Михлера, бензофенон, а также соединения  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{Ru}$  в данной реакции [78, 80, 81]. Несмотря на то, что эти сенсibilизаторы проявляют высокую активность и селективность, они имеют ряд недостатков, в частности, они нестабильны при облучении и склонны к разложению. Гомогенные сенсibilизаторы растворимы в растворе самого реагента, что затрудняет их рециркуляцию и очистку продукта. С точки зрения практического применения более выгодны гетерогенные фотокатализаторы. Первоначально сообщалось, что полупроводники, включая  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$ , могут катализировать изомеризацию НБД→КЦ [82] с выходами вплоть до 90–100%, однако в процессе их работы происходит вымывание серы в реакционную массу. Впоследствии сообщалось, что Y-цеолиты, замещенные ионами  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Ti}^+$ , также сенсibilизируют процесс за счет эффекта тяжелого атома [83]. В этом случае реагент предварительно адсорбируется в микропорах носителя. Были сделаны попытки использовать цеолиты Y с обменом  $\text{La}$ ,  $\text{Cs}$ ,  $\text{Zn}$  и  $\text{K}$  для фотоизомеризации НБД в жидкой фазе. Обнаружено, что  $\text{LaY}$  проявляет относительно высокую активность [84], что объясняется эффектом тяжелого атома и наличием кислотных центров Бренстеда.

Данные подходы к гетерогенизации катализаторов для прямой реакции были значительно улучшены в работах [85–88], где были синтезированы титансодержащие материалы в порах силикагеля МСМ-41<sup>1</sup> с целью замены гомогенных аналогов. Изначально химическая прививка диоксида титана привела к образованию высокодисперсных кристаллитов  $\text{TiO}_2$  квантового размера в порах МСМ-41. Изоморфное замещение приводит к включению  $\text{Ti}$  в каркас, что нарушает упорядоченную пористую структуру МСМ-41, однако с увеличением содержания  $\text{Ti}$  образуются некоторые некаркасные частицы  $\text{Ti}$ . Обнаружено, что  $\text{Ti}$ -содержащие материалы на основе силикагеля МСМ-41 проявляют значительно более высокую фотокаталитическую активность, чем объемный  $\text{TiO}_2$ , а каркасные частицы  $\text{Ti}$  более активны, чем поверхностно-

дисперсные частицы. Для фотокаталитической реакции выход реакции НБД→КЦ превышает 90%, но с ростом содержания частиц  $\text{Ti}$  в системе в ряду  $\text{Ti-MSM-41(30)} > \text{Ti-MSM-41(50)} > \text{TiO}_2\text{-MSM-41} > \text{Ti-MSM-41(70)} > \text{TiO}_2$  наблюдается снижение выхода до 30%, поскольку наиболее активными являются именно изолированные каркасные частицы  $\text{Ti}$ . Допирование этой системы ионами различных металлов ( $\text{V}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ce}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Cr}$ ) позволяет на порядок увеличить активность каталитической системы в реакции фотоизомеризации НБД в КЦ. При этом эффективность систем снижается в ряду  $\text{Fe-TiO}_2 > \text{V-TiO}_2 > \text{Cr-TiO}_2 > \text{Ce-TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Cu-TiO}_2$ . Предполагается, что локальная структура и тип легирующей примеси имеют решающее значение, поскольку фотореактивность коррелирует с количеством кислорода на поверхности решетки.

#### Обратная изомеризация КЦ→НБД

Для реализации основного преимущества системы НБД↔КЦ, а именно высвобождения накопленной энергии по требованию, требуется эффективный способ обратной изомеризации КЦ в производные НБД. Тепловое инициирование возможно для данного процесса, однако оно не является благоприятным по энергетическим причинам. С практической точки зрения более желательна индуцированная обратная каталитическая реакция. Ранее в большинстве подходов использовали катализ с применением ненасыщенных координационных комплексов переходных металлов и оксидов металлов, таких как  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и сульфат меди(II) [29, 89–91]. В этих случаях обратная реакция обычно протекает через окисленную форму КЦ, из-за чего лишь немногие из подобного рода катализаторов удовлетворяют важнейшим технологическим требованиям, таким как отсутствие побочных реакций, высокая частота оборотов и долговременная стабильность. Наиболее многообещающе результаты были получены для плоско-квадратных комплексов  $\text{Co(II)}$  [92, 93], что стало отправной точкой для создания гетерогенных катализаторов на их основе. Используя подходы по иммобилизации гомогенных катализаторов соединения  $\text{Co(II)}$  были привиты к различным оксидным и углеродным носителям [94–97]. Среди них наибольшую эффективность в сочетании со стабильностью к иммобилизации показали ковалентно-связанные с силикагелем фталоциониновые комплексы кобальта. Валентная изомеризация квадрициклана в норборнадиен в присутствии такого катализатора протекает при температуре 0–60 °С как в индеферентном растворителе, так и в массе КЦ

<sup>1</sup> МСМ-41 (Mobil Composition of Matter No. 41) – представляет собой мезопористый материал с иерархической структурой с гексагональным массивом однонаправленных и не сообщающихся между собой пор из семейства силикатных и алюмосиликатных твердых веществ, которые были впервые разработаны исследователями *Mobil Oil Corporation* (США) и могут использоваться в качестве катализаторов или носителей катализаторов.

с конверсиями до 100% и селективностью реакции до 99.9%. При этом количество каталитических циклов варьируется в диапазоне от 10000 до 40000 в зависимости от состава катализатора. Однако помимо аспекта очистки реакционной массы от катализатора, необходимо также учитывать активность иммобилизованного катализатора, ведь в зависимости от материала твердой подложки доступ к активным центрам катализатора может быть затруднен. Для технического применения систем типа НБД↔КЦ требуется разработка простых, надежных, недорогих и эффективных методов для каждой стадии обратимой изомеризации системы НБД–КЦ наряду с легкой очисткой. В связи с этим, в последние годы возрос интерес к наночастицам оксидов металлов, являющихся отличной платформой для решения этой задачи благодаря высокому отношению поверхности к объему по сравнению с сыпучим материалом [98] и простоте их синтеза. Синтезированные таким способом системы типа  $Fe_3O_4$ –CoCat, представляющие из себя комплексы кобальта (Co) с сальфеновыми и фталоцианиновыми лигандами (Cat), иммобилизованные на наночастицы оксида железа ( $Fe_3O_4$ ), оказались способны катализировать обратную реакцию изомеризации КЦ в НБД, показывая отличные характеристики с высокой начальной частотой оборотов катализатора до  $3.64\text{ с}^{-1}$  и числом оборотов более 3305 [100, 101]. Тем не менее наблюдалась зависимость характеристик катализатора от растворителя, в результате чего более полярный и координирующий растворитель ухудшал характеристики катализатора. Сравнение всех доступных на сегодняшний день гетерогенных каталитических систем для реакции изомеризации производных КЦ в НБД представлены в табл. 1.

Анализируя достижения по прямой и обратной изомеризации в системе НБД↔КЦ можно сказать, что в обоих направлениях за последние годы достигнуты существенные успехи. Разработаны эффективные пути фотосенсибилизации с использованием металлокомплексов или различных фотосенсибилизаторов, при этом активность каталитических систем сохраняется на протяжении большого количества циклов. Несомненно, что в вопросе поглощения солнечной энергии на первый план выходят системы с использованием 2,3-дизамещенных НБД производных, способных поглощать солнечную энергию не в ультрафиолетовом, а в видимом световом диапазоне ( $\lambda > 400\text{ нм}$ ). Тем не менее, ввиду важности системы НБД↔КЦ в иных сферах: в качестве молекулярных переключателей, оптических волноводов, хемосенсоров, фотомерключаемых материалов

и топлив, за последнее время был разработан ряд более технологичных гетерогенных катализаторов, способных достигать 100% селективности и конверсии как для прямой, так и обратной реакции. Однако, несмотря на неоспоримое преимущество применения гетерогенных катализаторов и заявления исследователей об отсутствии негативных побочных процессов, в публикациях обычно практически отсутствуют сведения о технологических параметрах подобных каталитических систем: число оборотов катализатора, конверсия, селективность и т.д.

## ДИМЕРИЗАЦИЯ НБН И НБД

В зависимости от количества активных связей и типа заместителей в молекуле НБН- и НБД-производные могут участвовать в различных реакциях циклоприсоединения  $[2\pi+2\pi]$ ,  $[2\pi+4\pi]$  и  $[4\pi+4\pi]$  типа, что приводит к разнообразию и сложности образующихся димеров. На рис. 5 представлены структуры основных возможных димеров НБН и НБД [72, 74, 102]. Однако следует отметить, что, хотя образование изомеров НБД **4**, **5** и **6**, а также изомеров НБН **26**, **27** и **28** чисто теоретически возможно, на практике эти изомеры до сих пор получены не были, поскольку их образование энергетически менее выгодно [1].

Димеризация НБН, НБД и их производных обычно широко применяется в области технологии топлива [43]. В частности, некоторые димеры НБД обладают высокой плотностью и большой объемной чистой теплотой сгорания, в связи с чем являются хорошими кандидатами в качестве топлив с высокой плотностью. Углеводородные топлива высокой плотности являются ключевыми материалами для увеличения дальности полета и полезной нагрузки для авиационных транспортных средств с ограниченным объемом топливных баков. Однако, кроме широкого применения норборнильных полициклических соединений в качестве различных топлив, продукты димеризации НБН- и НБД-производных уже сейчас находят применение в областях биологии [103] и создания новых многофункциональных материалов [104–106]. Таким образом, исследования димеризации НБД и его производных имеют как большое академическое, так и промышленное значение, особенно с целью высокоселективного получения индивидуальных стереоизомеров. В последние десятилетия исследования в этой области получили большое развитие. В настоящий момент количество литературы по димеризации НБН, НБД

Таблица 1. Катализаторы изомеризации системы НБД $\rightleftharpoons$ КЦ  
 Table 1. Isomerization catalysts of the NBD $\rightleftharpoons$ QC system

Изомеризация НБД $\rightarrow$ КЦ Isomerization NBD $\rightarrow$ QC						
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Селективность, % Selectivity, %	TON*	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
ZnO, ZnS, CdS, Ge	90–100	—	—	30	28–32	[82]
LaY (t) > LaY > CsY > ZnY > KY	35–83	100	—	—	7.0	[84]
Ti-MCM-41(30) > Ti-MCM41(50) > TiO <sub>2</sub> -MCM-41 > Ti-MCM-41(70) > TiO <sub>2</sub>	35–91	~100	—	25	12.0	[85]
Fe-TiO <sub>2</sub> > V-TiO <sub>2</sub> > Cr-TiO <sub>2</sub> > Ce-TiO <sub>2</sub> > TiO <sub>2</sub> > Cu-TiO <sub>2</sub>	63–83	~100	—	—	4.0	[86, 87]
Изомеризация КЦ $\rightarrow$ НБД Isomerization QC $\rightarrow$ NBD						
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Селективность, % Selectivity, %	TON*	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
CuSO <sub>4</sub>	75	—	—	70	24.0	[91]
MoO <sub>3</sub> , WO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , и др. оксиды / and other oxides	100	~100	—	28	24.0	[89]
CoPc(C <sub>2</sub> NEt <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> <sup>2</sup>	до 100 up to 100	99.9	до 40000 up to 40000	0–60	0.5–1.0	[96]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CoSalphen <sup>3</sup>	100	100	более 3305 more than 3305	25–110	1.0	[100]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Cat3	100	100	более 3305 more than 3305	25	0.5–1.0	[101]

\* TON – Количество каталитических циклов / Turnover number.

\*\* Температура проведения процесса / Temperature of the process.

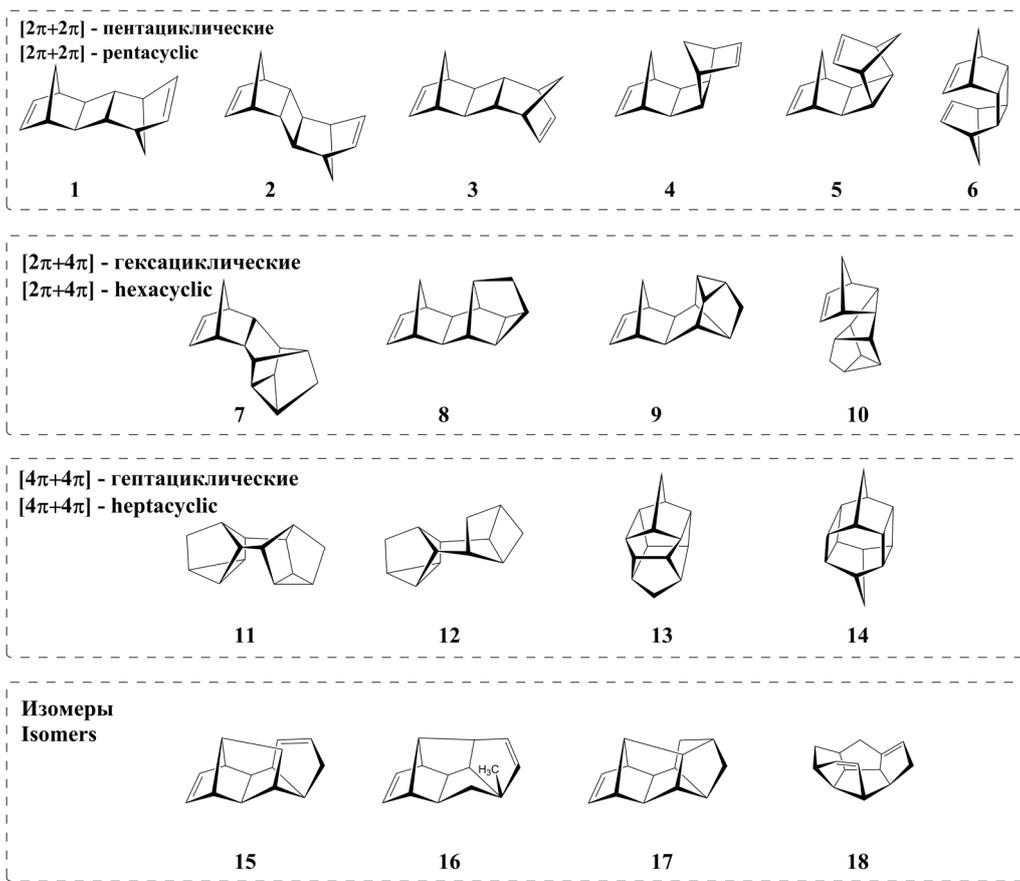
и их производных чрезвычайно велико, а относительные синтетические аспекты уже систематически разрабатывались во многих обзорах и статьях, в частности в совсем недавно вышедшем обзоре [44]. Тем не менее синтетические возможности таких процессов недостаточно реализованы. Это в равной степени связано как с невысокой селек-

тивностью получения индивидуальных изомеров, так и со сложностями разделения их смесей и необходимостью удаления катализатора из реакционной массы. В связи с этим в настоящем обзоре мы детально сфокусировали внимание именно на проблеме создания гетерогенных катализаторов для реакций данного типа.

<sup>2</sup> Pc – фталоцианин / phthalocyanine.

<sup>3</sup> Salphen – N,N'-фениленбис(салицилиденимин) / N,N'-phenylenebis(salicylideneimine).

## Димеры НБД



## Димеры НБН

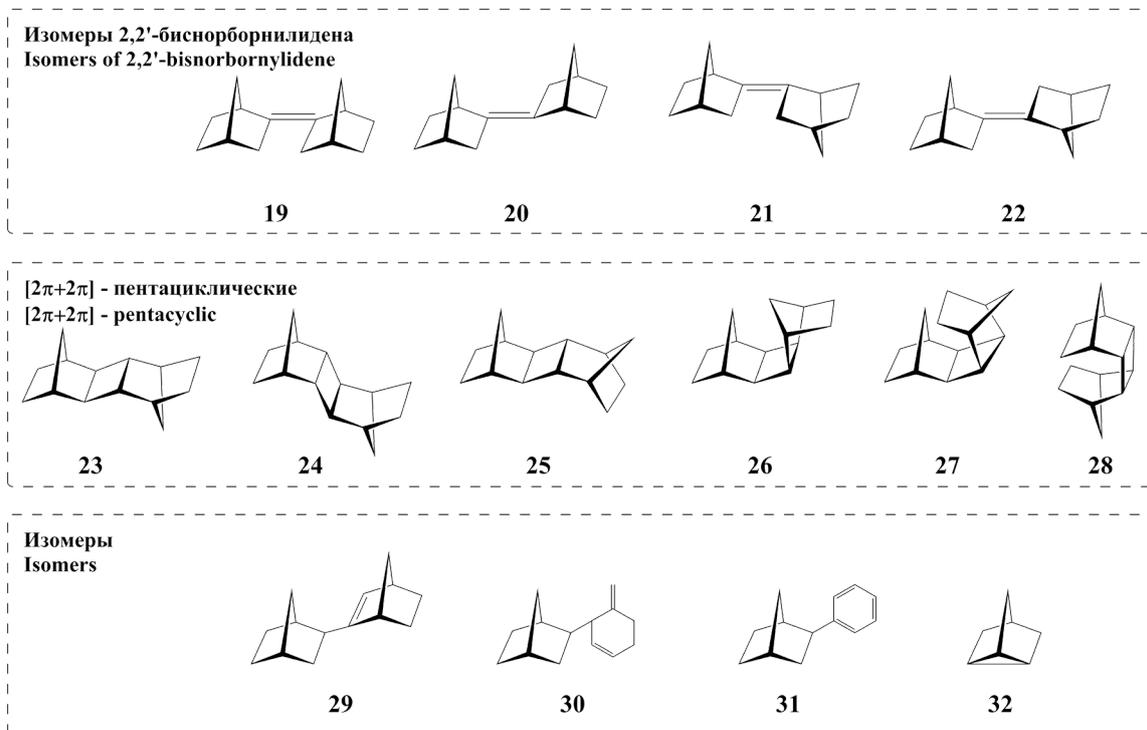


Рис. 5. Структуры димеров НБН и НБД.  
Fig. 5. Structures of NBN and NBD dimers.

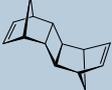
Димеризация НБД

Циклодимеризация НБН- и НБД-производных всегда протекает в присутствии катализатора. Как и в случае валентной изомеризации НБД в КЦ, первыми и наиболее изученными катализаторами являются системы на основе комплексов переходных металлов [1, 2, 74, 102, 107]. Как правило, это комплексные соединения Ni, Co, Fe и Rh в низших степенях окисления. Известны также отдельные примеры использования соединений Sr, Ti, Pd и Ir. В зависимости от типа используемого металла и его лигандного окружения уже сейчас достаточно селективно удается получать парные смеси веществ или индивидуальные изомеры с высокой конверсией субстрата (табл. 2).

С целью повышения технологичности процесса циклодимеризации НБН- и НБД-производных за последние годы были созданы и испытаны различные гетерогенные катализаторы. Первыми среди них были катализаторы в виде родия на углеродном носителе [108, 109]. Результатом каталитической димеризации НБД в присутствии 5% Rh/C катализатора является смесь, содержащая 57% *эндо-эндо* **7** и 8% *экзо-эндо* **9** димеров и 25% тримеров в качестве основных продуктов. Дальнейшее развитие этого направления произошло спустя более 20 лет, когда было сообщено об использовании переходных металлов, нанесенных на цеолит, в качестве катализаторов димеризации НБД [110]. Переходные металлы вводили

в цеолит методами ионного обмена и пропитки с использованием Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, [Rh(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, RhCl<sub>3</sub> и PdCl<sub>2</sub> в качестве прекурсора. Основным продуктом реакции в этом случае является *экзо-эндо* димер **9** вместе с небольшим количеством *эндо-эндо* (**7**) и *экзо-транс-экзо* (**1**) димерами. Также в следовых количествах образуются спирты и эфиры. Изучены влияние структуры предшественника, способов получения и температуры предварительной обработки на активность и селективность. В качестве носителя основного компонента катализаторов использовались различные типы цеолитов. На катализаторе 0.3%Rh/Na-TsVM<sup>4</sup>, приготовленном методом ионного обмена с использованием в качестве прекурсора RhCl<sub>3</sub>, достигнута наибольшая селективность образования димеров НБД (97%): 82% димера **9** и 15% димера **7**. Однако конверсия НБД не превышала 50% после 3-часовой реакции при 130 °С. В присутствии ионов Rh или кислотных центров при димеризации НБД наблюдаются побочные реакции — образование спиртов и эфиров. Вероятнее всего это связано с гидратацией НБД водой на кислотных центрах цеолита. Температура предварительной обработки катализатора и проведения реакции также оказывает влияние на ее селективность. Важное воздействие может оказывать вода, которая участвует в реакции гидратации НБД и изменяет адсорбционное поведение цеолита. При повышении

Таблица 2. Достижения гомогенного катализа в димеризации НБД  
Table 2. Achievements of homogeneous catalysis in NBD dimerization

Условия получения Conditions for obtaining	Димер Dimer					
	 1	 2	 3	 8	 10	 11
Активный центр катализатора Catalyst active site	[Ni]	[Ni]	[Ni]	[Fe]	[Fe], [Co]	[Co-Zn]
Максимальный выход изомера, % Maximum isomer yield, %	95	20	90	60–75	50–75	95
Селективность, % Selectivity, %	98	25	95	75	75	98
TON*	8000	5000	5000	5000	5000	3500

\* TON – Количество каталитических циклов / Turnover number.

<sup>4</sup> Na-пентасил, аналог пентасила ZSM-5 (см. далее), синтезированный без органической матрицы, соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 33.3.

температуры предварительной обработки выход димеров увеличивается, тогда как выход спиртов и эфиров значительно снижается. Изменения в активности катализатора при его обработке водородом в широком температурном интервале позволили авторам предположить, что основными активными частицами в димеризации НБД являются центры, в которых Rh находится в степени окисления +1. При добавлении в каталитическую систему объемных лигандов, таких как трифенилфосфин (ТФФ), которые не могут проникнуть в цеолитный канал, реакционная активность значительно снижалась. Учитывая сильную координационную способность ТФФ с атомами родия, был сделан вывод, что реакция димеризации происходила на поверхности цеолита. Кроме того, в присутствии ТФФ среди продуктов реакции появлялся гептациклический димер **11**, который также образуется в процессе димеризации НБД при использовании каталитической системы  $[\text{Rh}(\text{НБД})\text{CF}_3\text{COO}]_2\text{-ТФФ}$  [111]. Было высказано предположение, что ТФФ в каталитической системе Rh–цеолит может изменить тип циклоприсоединения с  $[2\pi+4\pi]$  на  $[4\pi+4\pi]$ , как это происходит при катализе комплексом  $[\text{Rh}(\text{НБД})\text{CF}_3\text{COO}]_2$ . Вероятно Rh-содержащий цеолит катализирует процесс аналогично гомогенному комплексу Rh(I). Таким образом на начальном этапе большое внимание было уделено разработке Rh-содержащих гетерогенных катализаторов, таких как Rh/C, Rh/цеолиты. Гетерогенные катализаторы на основе Rh обладают хорошей селективностью в отношении *эндо-эндо* (**7**) и *экзо-эндо* (**9**) димеров (65% и 82% соответственно). Но их активность значительно ниже, чем у гомогенных каталитических систем. Стоит отдельно отметить, что комплексы Rh могут катализировать димеризацию НБД с селективным образованием *экзо-эндо* димера **9**, который не образуется в присутствии других катализаторов на основе переходных металлов.

Дальнейшее развитие этого направления привело к созданию гетерогенных катализаторов на основе никеля. Как и ожидалось, катализаторы, полученные пропиткой полистирола солями Ni с их последующим высокотемпературным восстановлением тяжелыми парафинами [112], показывают достаточно высокую активность и селективность по отношению к димерам пентациклического строения [113, 114].

При нанесении бис( $\eta^3$ -аллил)никеля на фосфинированный полистирол, содержащий различное число координирующих центров, получен катализатор, подобный гомогенной системе  $\text{Ni}(\text{НБД})_2$  – фосфин по параметрам удельной активности и селективности действия в отношении индивидуальных изомеров. Его

производительность составляла 120–150 г/ч димеров с литра раствора. Сам катализатор регенерируют при помощи молекулярного водорода и последующей промывки толуолом. Время непрерывной работы катализатора без регенерации достигает 40–50 ч. Катализатор показал достаточно высокую производительность, однако, она все же была ниже характерной для гомогенных систем в 1.8–2.5 раза.

Дальнейшее развитие направления гетерогенизации гомогенных металлокомплексов привело к созданию катализатора, в котором Pd(0) был гетерогенно нанесен на носитель из диоксида кремния с регулированием содержания полиэтиленгликоля (ПЭГ) для повышения его стабильности и возможности повторного использования с ограниченным снижением активности и селективности димеров. Структура подложки из диоксида кремния была настроена для достижения надлежащего взаимодействия с ПЭГ и комплексом Pd(0). Длину цепи и концентрацию ПЭГ регулировали для дальнейшей оптимизации состояния комплекса Pd(0) на кремнеземе. Разработанный гетерогенный комплекс Pd(0), нанесенный на дендритные мезопористые наносферы диоксида кремния, регулируемые PEG2000<sup>5</sup>, продемонстрировал превосходные характеристики для производства топлива с высокой плотностью энергии посредством селективной содимеризации НБД с КЦ, при котором с 80% выходом в атмосфере азота при температуре в 110 °С был получен димер **8** [115]. Однако, даже несмотря на то, что авторам этой работы удалось не только уменьшить долю неактивных частиц катализатора Pd(II) и агрегацию активных частиц Pd(0) в данной реакции за счет ПЭГ, стабильность гетерогенизированных катализаторов во времени для процессов димеризации продолжает быть камнем преткновения при создании эффективных технологий на их основе.

В последнее время активно вырос интерес к использованию различных цеолитов в качестве катализаторов димеризации НБД, НБД и их производных.

Применение цеолитов HY<sup>6</sup>, H $\beta$ <sup>7</sup>, HZSM-5<sup>8</sup>, Al-MCM-41<sup>9</sup>, KIT-6<sup>10</sup> и Co/HY<sup>11</sup> [116–120],

<sup>5</sup> PEG 2000 — высококачественный полимер этиленгликоля с молекулярной массой близкой к 2000 а.е.

<sup>6</sup> HY — молекулярный цеолитный катализатор водородного типа с кристаллической структурой Y-типа, представляет собой молекулярное сито из фожазита с диаметром пор 7.4 Å и трехмерной структурой пор, который непосредственно кальцинируется обменом аммония синтетического молекулярного сита NaY. Основными структурными единицами цеолитов Y являются содалитовые клетки, которые устроены таким образом, что образуют суперклетки, достаточно большие для размещения сфер диаметром 1.2 нм.

в димеризации НБД приводит не к образованию традиционных продуктов **23–28**, а 4-х стереоизомеров 2,2'-бинорборнилдена **19–22** и, в ряде случаев, к изомерам **29–31**. Активность цеолитов в значительной степени зависит от температуры реакции, и при ее повышении от 100 до 250 °С конверсия НБД увеличивается с 2% до 42%. Среди цеолитных катализаторов НУ демонстрирует наиболее высокий выход димеров НБД. Это, вероятно, связано с сочетанием высокой концентрации брэнстедовских кислотных центров и подходящей структуры пор цеолита НУ. При пропитке цеолита НУ солями кобальта концентрация кислотных центров Брэнстеда уменьшается, а Льюисовских, напротив, увеличивается. Конверсия НБД и выход димеров на Со/НУ были выше, чем на катализаторе НУ, что объяснялось наличием высокой концентрации кислотных центров Льюиса [118].

В [119] исследована эффективность для димеризации НБД мезопористого алюмосиликата Al-KIT-6<sup>12</sup>, содержащего как кислотные центры Льюиса, так и Брэнстеда. Описано влияние природы кислотных центров и структуры пор на активность катализатора и селективность по димерам. Катализатор может быть многократно использован, однако выход димеров НБД оказался невысоким (<40%).

Нанесением металлов Co–Ni методом пропитки на Al–MCM-41, MCM-48<sup>13</sup> и  $\gamma$ -оксид алюминия удалось осуществить димеризацию НБД

с выходами до 85%. Активность катализатора Ni/Al–MCM-41 на носителе оказалась намного выше, чем у MCM-48 и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Сам катализатор при этом можно легко восстановить и регенерировать путем фильтрации и прокаливания [121].

Преимуществами цеолитных катализаторов являются их низкая стоимость, воспроизводимость и возможность повторного использования. Но их недостатки также очевидны. Не только конверсия НБД, но и селективность димеров на таких катализаторах значительно ниже, чем при гомогенном катализе переходными металлами. Наибольший выход, достигнутый на НУ или Со/НУ, составляет 40–50%. Кроме того, распределение изомерных димеров НБД является сложным, не все среди них полностью идентифицированы.

При использовании катализатора Cr/SiO<sub>2</sub> показатели несколько выше — образуется *экзо-транс-экзо* изомер **1** [122]. Конверсия достигает 85%, а селективность составляет около 76%. Производительность этого цеолитного катализатора также несколько выше.

### Димеризация НБН

Количество литературных данных по димеризации самого НБН в настоящий момент существенно меньше. Этот процесс хорошо изучен только для пористых материалов: цеолитов и нанесенных SiO<sub>2</sub>/Cr-катализаторов [109, 122–127].

В патенте [122] описан способ получения восстановленного CrO<sub>3</sub> на крупнопористом силикагеле, который позволяет провести димеризацию НБН по типу [2 $\pi$ +2 $\pi$ ] с получением насыщенного *экзо-транс-экзо* изомера **23**, при этом был достигнут 71%-ый выход димеров НБН, среди которых содержание димера **23** составит 85%. В присутствии цеолитов семейства ZSM (Zeolite Socony Mobil), включая MCM-22<sup>14</sup>, PSH-3<sup>15</sup>, SSZ-25<sup>16</sup> и Н $\beta$  цеолиты, основными продуктами являются соединения **19–22** [123]. Конверсия НБН в присутствии цеолита ZSM-5 достигает 81%

<sup>14</sup> MCM-22 — тип цеолита MWW с размером пор 10-MR и слоистой структурой с двумя независимыми каналами пор. Один состоит из двумерных синусоидальных слегка эллиптических каналов 10-MR, а другой имеет суперцилиндрическую клетку 12-MR между слоями.

<sup>15</sup> PSH-3 — цеолит с химической формулой M<sub>2</sub>/nO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(20–150)SiO<sub>2</sub>, где M представляет собой n-валентный катион.

<sup>16</sup> SSZ-25 — цеолит с химической формулой (от 0.1 до 2.0)(Q<sub>2</sub>O·(0.1–2.0)M<sub>2</sub>O·W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(20–200)YO<sub>2</sub>, где M представляет собой катион щелочного металла, W — это алюминия, галлия, железа, бора и/или их смеси, Y — это кремний, германий и/или их смеси, а Q — это ион четвертичного аммония адамантана.

<sup>7</sup> Н $\beta$  — молекулярный цеолитный катализатор водородного типа с кристаллической  $\beta$ -структурой, представляющей собой микропористый кристаллический алюмосиликат с трехмерной системой пор, пересекающиеся каналы которых образованы 12-членными кольцами диаметром 0.67 нм.

<sup>8</sup> H-ZSM-5 представляет собой H-форму или протонный тип цеолита ZSM-5 (см. далее).

<sup>9</sup> Al-MCM-41 относится к семейству мезопористых молекулярных сит ExxonMobil M41S.

<sup>10</sup> KIT-6 представляет собой высококачественное молекулярное сито из мезопористого кремнезема, доступное в компании ACS Material (США). KIT-6 имеет бинепрерывную кубическую мезоструктуру с симметрией Ia3d и взаимопроницающую цилиндрическую систему пор.

<sup>11</sup> Со/НУ — кобальтовый катализатор, нанесенный на молекулярный цеолитный катализатор водородного типа с кристаллической структурой Y-типа.

<sup>12</sup> Al-KIT-6 — алюминийзамещенный мезопористый материал KIT-6.

<sup>13</sup> MCM-48 (Mobil Composition of Matter No. 48) представляет собой мезопористый материал с иерархической структурой с трехмерной кубической структурой пор из семейства силикатных и алюмосиликатных твердых веществ, которые были впервые разработаны исследователями Mobil Oil Corporation (США) и могут использоваться в качестве катализаторов или носителей катализаторов.

при комнатной температуре в атмосфере азота. Селективность олигомеров превышает 95%, из них 79% – димеры НБН и 21% – тримеры. В аналогичных условиях для цеолита Н $\beta$  селективность по димерам НБН снижается до 70%.

В [125] изучено влияние пористой структуры цеолитов и условий проведения реакции на селективность димеризации НБН. Показано, что в среде хлоралканов в аргоне конверсия НБН достигает 100%, а селективность по димерам составляет 90% в присутствии цеолитов HZSM-12<sup>17</sup> и Н $\beta$ .

При использовании ZSM-5<sup>18</sup> конверсия НБН составила 5%, что объясняется более низкой концентрацией «сильных» кислотных участков и узким размером пор цеолита. Диаметр прямого канала в HZSM-12 составляет 0.56–0.67 нм, тогда как для ZSM-5 это значение равно 0.51–0.56 нм. Поэтому на ZSM-5 практически не образуются громоздкие димеры НБН; на них образуются только более мелкие продукты изомеризации, в частности, КЦ, однако механизм его получения не описан.

Сообщается также о возможности применения аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM-40<sup>19</sup> в этой реакции [126]. НБН селективно превращается в димеры 19–22, КЦ и часть тримеров с выходами 40%, 24% и 31% соответственно. На гетерогенных катализаторах, таких как цеолит и аморфный мезопористый алюмосиликат, димеры 19–22 являются основными компонентами продуктов. Возможность повторного использования, стабильность и каталитическая активность цеолитных катализаторов выше, чем у металлокомплексов. В частности, в условиях катализа цеолитами ZSM-12<sup>20</sup> и Н $\beta$  выход димеров НБН превышает 90% в течение одного часа, что отвечает требованиям зеленой химии и промышленной экономики. Однако эти гетерогенные катализаторы чувствительны к воде и кислородсодержащим соединениям. Актуальной задачей в настоящий момент является повышение их устойчивости к кислороду.

В работе [127] авторы осуществили димеризацию НБН на цеолитах с кислотными центрами.

<sup>17</sup> HZSM-12 — молекулярный цеолитный катализатор водородного типа, представляет собой богатый кремнеземом цеолит с одномерной 12-членной системой кольцевых каналов и раскрытием пор  $5.7 \times 6.1 \text{ \AA}$ , что несколько больше, чем у ZSM-5 (см. далее).

<sup>18</sup> ZSM-5 — Zeolite Socony Mobil-5, запатентованный компанией Mobil в 1975 году с химической формулой  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  ( $0 < n < 27$ ).

<sup>19</sup> ASM-40 — мезопористый алюмосиликаты с атомарным соотношением Si/Al = 40.

<sup>20</sup> ZSM-12 — богатый кремнеземом цеолит с одномерной 12-членной системой кольцевых каналов и раскрытием пор  $5.7 \times 6.1 \text{ \AA}$ , что несколько больше, чем у ZSM-5.

Было исследовано влияние структуры кислотных свойств цеолитов на каталитические свойства и селективность димерных продуктов. Результаты свидетельствуют, что на первом этапе происходит изомеризация НБН с получением изомерного продукта 32 (нортрициклен), который затем превращается в димеры 19–22. Среди кислотных цеолитов Н $\beta$ -25<sup>21</sup> демонстрирует наилучшие показатели по конверсии НБН и селективности димеров благодаря синергетическому эффекту соответствующего соотношения кислотных центров Бренстеда и Льюиса (В/Л) и подходящего размера пор. В оптимальных условиях реакции (140 °С, 8 ч, Н $\beta$ -25) была достигнута конверсия НБН 99.5%, а селективность по димерам составила 72.9%.

Следует отметить, что с помощью димеризации НБН трудно селективно синтезировать [2+2]-циклодимеры. С другой стороны, димеризация НБН в присутствии комплексов вольфрама или цеолитов Н-типа может приводит к четырем стереоизомерам 19–22, содержащим структуру бис-2,2'-норборнилидена, которые также могут быть использованы в качестве добавки для топлив с высокой энергетической плотностью. Таким образом, можно сделать вывод, что имеющиеся на сегодняшний момент модифицированные кислотные цеолитные системы дают возможность сохранить норборненовую структуру в ходе гетерогенно-каталитической димеризации НБН.

Гетерогенно-каталитические системы для реакций димеризации НБН и НБД-производных, а также их сравнительные характеристики представлены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 2 и табл. 3 можно заметить, что в настоящее время удается эффективно синтезировать только часть структурных димеров. Учитывая существенные различия в свойствах различных стереоизомеров, контролируемый синтез более чистых пространственных димеров на основе сочетания экспериментальных и теоретических методов имеет широкие исследовательские перспективы. В целях более индустриально ориентированного практического применения исследования каталитических систем для данных процессов постепенно перешли от гомогенных металлокомплексов к гетерогенным катализаторам. Для димеризации НБД каталитическая производительность гетерогенных катализаторов значительно ниже, чем, у уже ставших классическими, металлокомплексных систем. С другой стороны, применение

<sup>21</sup> Н $\beta$ -25 — это молекулярный цеолитный катализатор водородного типа Н $\beta$  с каркасным соотношением Si/Al = 25.

Таблица 3. Гетерогенные катализаторы димеризации НБН и НБД  
 Table 3. Heterogeneous catalysts of NBN and NBD dimerization

Димеризация НБД NBD dimerization							
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Основной продукт Main product	TON*	Селективность, % Selectivity, %	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
5% Rh/C	90	 7	–	65	90	23	[108]
0.3% Rh/Na-pentasil (33.3)	16.8	 9	–	82	130	1	[110]
0.3% Rh/Na-TsVM	16.9	 9	–	82.5	130	1	[110]
Ni/(C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> P) <sub>n</sub>	99	–	1500	95/10	–	40–50	[113, 114]
Pd-0.5PEG2000/DMSNs	95–100	 8	–	90–93.6	110	3	[115]
HY	~68	 8	–	~42	250	12	[116, 117, 120]
Hβ	~70	 8	–	~36	250	12	[116, 117, 120]

Таблица 3. Продолжение  
Table 3. Continued

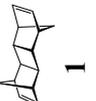
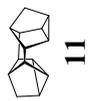
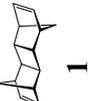
Димеризация НБД NBD dimerization							
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Основной продукт Main product	TON*	Селективность, % Selectivity, %	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
HZSM-5	~63	 <b>8</b>	–	~33	250	12	[116, 117, 120]
Al-MCM-41	~69	 <b>8</b>	–	~30	250	12	[116, 117, 120]
HУ	~38	 <b>1</b>	–	~58	250	8	[118]
Co/HУ	~59	 <b>1</b>	–	~50	250	8	[118]
Al-KIT-6	44.7	 <b>1</b>	–	58	250	6	[119]
Co-Ni/Al-MCM-41	~92	 <b>11</b>	–	~90	200	9	[121]
Cr/SiO <sub>2</sub>	85	 <b>1</b>	2000	~76	60	3	[122]

Таблица 3. Окончание  
Table 3. Continued

Димеризация НБН NBN dimerization							
Катализатор Catalyst	Конверсия, % Conversion, %	Основной продукт Main product	TON*	Селективность, % Selectivity, %	T, °C**	Время реакции, ч Reaction time, h	Ссылка Link
CrO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	85	 23	100	90	95	14	[122]
ZSM, MCM-22, PSH-3, SSZ-25	81	19-25	–	7	75–250	19.1–25.9	[122]
Hβ HZSM-12	97–100	19-22	–	~57 89–93	80	1	[124, 125]
ASM-40	98	19-22	–	41	60	5	[126]
Hβ-25	99.5	19-22	–	72.9	140	8	[127]

\* TON – Количество каталитических циклов / Turnover number

\*\* Температура проведения процесса / Temperature of the process

цеолитов Hβ и HZSM-12 в димеризации НБН уже показало большой успех. Интересно, что крошечная разница в структуре между НБД и НБН приводит к совершенно различному протеканию процесса димеризации. Стоит отметить прогресс в области создания гетерогенизированных каталитических систем, позволяющий проводить получение димеров с селективностью, близкой к гомогенным системам. Однако большинство работ по гетерогенной димеризации НБН и НБД не описывает такие важные параметры как [67]: реальное строение катализатора, его технологические параметры, возможности его рециклизации, скорость работы, а также важный аспект при иммобилизации металлокомплексов – проблемы лингвиста активных частиц, зачастую меняющих механизм процесса, а также загрязнение продуктов металлическими частицами. [128–131]. В будущем разработка нового типа эффективного гетерогенного катализатора или улучшение характеристик рециркуляции комплексов металлов для димеризации НБД является актуальной задачей, при этом важно не забывать исследовать соответствующий механизм работы катализатора.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы значительно вырос интерес к соединениям, содержащим норборненовые и норборнадиеновые фрагменты. Сферы их использования в областях получения как напряженных низкомолекулярных химически активных субстратов, так и новых полимерных материалов постоянно расширяются. Для оптимального и масштабного решения поставленных задач необходимы доступные, надежные и технологичные способы селективного синтеза норборненовых мономеров с использованием гетерогенных катализаторов, позволяющих осуществлять процессы с сохранением напряженной норборнановой структуры.

Анализ современного состояния данной проблемы показывает, что в этом направлении сделаны только первые шаги, и исследователям придется преодолеть немало проблем как теоретического, так и экспериментального характера. Тем не менее, на этом пути уже достигнуты определенные успехи. В ряде процессов удастся не только сохранить напряженный карбоциклический каркас, но и нащупать пути управления регио- и стерео-селективностью реакции. Иногда применение гетерогенных катализаторов и вовсе дает уникальный эффект, позволяя направить процесс в совершенно новое русло.

Активность и селективность гетерогенных катализаторов в реакциях с участием НБД пока значительно ниже, чем в гомогенных системах. Повышение производительности и рециркуляции катализатора по-прежнему требует дальнейшего изучения. Стратегическими направлениями могут стать проектирование и разработка новых типов гетерогенных катализаторов, иммобилизация комплексов переходных металлов, применение новых типов носителей и модификаторов поверхности для качественного закрепления активных центров. Потребуется изучить и использовать явление синергизма, позволяющее согласованно прогнозировать и подбирать оптимальные условия применительно к субстратам и продуктам заданного строения. В том числе учитывать возможность личинга активных компонентов с поверхности носителей в ходе реакции и иные, неблагоприятные с технологической точки зрения, превращения катализаторов в ходе их работы с целью оптимизации проведения реакции в реакторах непрерывного действия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Флид В.Р., Грингольц М.Л., Шамсиев Р.С., Финкельштейн Е.Ш. Норборнен, норборнадиен и их производные – перспективные полупродукты для органического синтеза и получения полимерных материалов. *Успехи химии*. 218;87(12):1169–1205.  
[Flid V.R., Gringolts M.L., Shamsiev R.S., Finkelshtein E.S. Norbornene, norbornadiene and their derivatives: promising semi-products for organic synthesis and production of polymeric materials. *Russ. Chem. Rev.* 2018;87(12):1169–1205. <https://doi.org/10.1070/RCR4834>]
2. Gusevskaya E.V., Jiménez-Pinto J., Börner A. Hydroformylation in the Realm of Scents. *ChemCatChem*. 2014;6(2):382–411. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300474>
3. González A.G., Barrera J.B. Chemistry and Sources of Mono- and Bicyclic Sesquiterpenes from *Ferula* Species. In: Herz W., Kirby G.W., Moore R.E., Steglich W., Tamm C. (Eds.). *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*. Vienna: Springer; 1995. V. 64. P. 1–92. [https://doi.org/10.1007/978-3-7091-9337-2\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-9337-2_1)
4. Mane J., Clinet I., Muratore A., Clinet J.-C., Chantot J.-J. *New aldehydes with norbornane structures, their preparation and use in perfume making*: Pat. EP2112132A1. Publ. 28.10.2009.
5. Buchbauer G., Stappen I., Pretterklieber C., Wolschann P. Structure–activity relationships of sandalwood odorants: synthesis and odor of tricyclo  $\beta$ -santalol. *Eur. J. Med. Chem.* 2004;39(12):1039–1046. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2004.09.014>

## Вклад авторов

**С.А. Дураков** – анализ литературных источников, концептуализация идеи обзора, систематизация публикаций, написание текста обзора;

**А.А. Колобов** – поиск публикаций по теме обзора, техническое редактирование, оформление библиографии и иллюстративных материалов;

**В.Р. Флид** – концептуализация материалов, написание и научное редактирование обзора, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

## Authors' contributions

**Sergey A. Durakov** – analysis of literary sources, conceptualization of the review idea, systematization of scientific publications, and writing the text of the review;

**Alexey A. Kolobov** – search for publications on the review topic, technical and bibliography editing, and design of illustrative materials;

**Vitaly R. Flid** – conceptualization of review materials, scientific editing, critical revision with the addition of valuable intellectual content.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

6. Monti H., Corriol C., Bertrand M. Synthese stereoselective DU ( $\pm$ )- $\beta$ -santalol. *Tetrahedron Lett.* 1982;23(52):5539–5540. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)85888-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)85888-8)

7. Corey E.J., Shibasaki M., Nicolaou K.C., Malmsten C.L., Samuelsson B. Simple, stereocontrolled total synthesis of a biologically active analog of the prostaglandin endoperoxides (PGH<sub>2</sub>, PGG<sub>2</sub>). *Tetrahedron Lett.* 1976;(10):737–740. [https://doi.org/10.1016/s0040-4039\(00\)77938-x](https://doi.org/10.1016/s0040-4039(00)77938-x)

8. Lee M., Ikeda I., Kawabe T., Mori S., Kanematsu K. Enantioselective Total Synthesis of *cis*-Triketin B. *J. Org. Chem.* 1996;61(10):3406–3416. <https://doi.org/10.1021/jo951767q>

9. Hajiyeva G.E. Biologically Active Norbornene Derivatives: Synthesis of Bicyclo[2.2.1]heptene Mannich Bases. *Chemistry for Sustainable Development*. 2021;29(4):391–410. <https://doi.org/10.15372/CSD2021317>

10. Songstad D.D., Duncan D.R., Widholm J.M. Effect of l-aminocyclopropane-l-carboxylic acid, silver nitrate, and norbornadiene on plant regeneration from maize callus cultures. *Plant Cell Reports*. 1988;7(4):262–265. <https://doi.org/10.1007/bf00272538>

11. Brar M.S., Moore M.J., Al-Khayri J.M., Morelock T.E., Anderson E.J. Ethylene inhibitors promote *in vitro* regeneration of cowpea (*Vigna Unguiculata* L.). *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant*. 1999;35(3):222–225. <https://doi.org/10.1007/s11627-999-0082-1>

12. Brooks G.T. Chlorinated Insecticides: Technology and Application. V. 1. CRC Press; 2017. 249 p. <https://doi.org/10.1201/9781315150390>

13. Tanaka R., Kamei I., Cai Z., Nakayama Y., Shiono T. Ethylene-Propylene Copolymerization Behavior of *ansa*-Dimethylsilylene(fluorenyl)(amido)dimethyltitanium Complex: Application to Ethylene-Propylene-Diene or Ethylene-Propylene-Norbornene Terpolymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2015;53(5):685–691. <https://doi.org/10.1002/pola.27494>
14. Касьян Л.И. Стереохимические аспекты эпексидирования замещенных норборненов и сопровождающие эту реакцию внутримолекулярные превращения. *Успехи химии.* 1998;67(4):299–316.  
[Kasyan L.I. Epoxidation of substituted norbornenes. Stereochemical aspects and accompanying intramolecular transformations. *Russ. Chem. Rev.* 1998;67(4):263–278. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n04ABEH000355>]
15. Финкельштейн Е.Ш., Бермешев М.В., Грингольц М.Л., Стараникова Л.Э., Ямпольский Ю.П. Замещенные полинорборнены – перспективные материалы для газоразделительных мембран. *Успехи химии.* 2011;80(4):362–383.  
[Finkelshtein E.Sh., et al. Substituted polynorbornenes as promising materials for gas separation membranes. *Russ. Chem. Rev.* 2011;80(4):341–361. <https://doi.org/10.1070/RC2011v080n04ABEH004203>]
16. Fonseca L.R., Silva Sa J.L., Carvalho V.P., Lima-Neto B.S. Cross-link in norbornadiene-based polymers from ring-opening metathesis polymerization with pyrrolidine-based Ru complex. *Polym. Bull.* 2018;75(8):3705–3721. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2236-3>
17. Ono Y., Kawashima N., Kudo H., Nishikubo T., Nagai T. Synthesis of new photoresponsive polyesters containing norbornadiene moieties by the ring-opening copolymerization of donor-acceptor norbornadiene dicarboxylic acid anhydride with donor-acceptor norbornadiene dicarboxylic acid monoglycidyl ester derivatives. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2005;43(19):4412–4421. <https://doi.org/10.1002/pola.20911>
18. Tsubata A., Uchiyama T., Kameyama A., Nishikubo T. Synthesis of Poly(ester-amide)s Containing Norbornadiene (NBD) Residues by the Polyaddition of NBD Dicarboxylic Acid Derivatives with Bis(epoxide)s and Their Photochemical Properties. *Macromolecules.* 1997;30(19):5649–5654. <https://doi.org/10.1021/ma970431a>
19. Yalcinkaya E.E., Balcan M., Güler C. Synthesis, characterization and dielectric properties of polynorbornadiene-clay nanocomposites by ROMP using intercalated Ruthenium catalyst. *Mater. Chem. Phys.* 2013;143(1):380–386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.09.014>
20. Alentiev D.A., Bermeshev M.V. Design and Synthesis of Porous Organic Polymeric Materials from Norbornene Derivatives. *Polym. Rev.* 2022;62(2):400–437. <https://doi.org/10.1080/15583724.2021.1933026>
21. Alentiev D.A., Dzhaparidze D.M., Gavrilova N.N., Shantarovich V.P., Kiseleva E.V., Topchiy M.A., et al. Microporous Materials Based on Norbornadiene-Based Cross-Linked Polymers. *Polymers.* 2018;10(12):1382. <https://doi.org/10.3390/polym10121382>
22. Aladyshev A.M., Klyamkina A.N., Nedrezova P.M., Kiseleva E.V. Synthesis of Ethylene-Propylene-Diene Terpolymers and Their Heterophase Compositions with Polypropylene in the Presence of Metalocene Catalytic Systems. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020;14(4):691–696. <https://doi.org/10.1134/S1990793120040028>
23. Sveinbjornsson B.R., Weitekamp R.A., Miyake G.M., Xia Y., Atwater H.A., Grubbs R.H. Rapid self-assembly of brush block copolymers to photonic crystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences (PNAS).* 2012;109(36):14332–14336. <https://doi.org/10.1073/pnas.1213055109>
24. Grubbs R.H., Miyake G.M., Weitekamp R., Piuonova V. *Chiral polymers for the self-assembly of photonic crystals*: Pat. US9575212-B2. Publ. 21.02.2017.
25. Wang Z., Chan C.L.C., Zhao T.H., Parker R.M., Vignolini S. Recent Advances in Block Copolymer Self-Assembly for the Fabrication of Photonic Films and Pigments. *Adv. Optical Mater.* 2021;9(21):2100519. <https://doi.org/10.1002/adom.202100519>
26. Kudo H., Yamamoto M., Nishikubo T., Moriya O. Novel Materials for Large Change in Refractive Index: Synthesis and Photochemical Reaction of the Ladderlike Poly(silsequioxane) Containing Norbornadiene, Azobenzene, and Anthracene Groups in the Side Chains. *Macromolecules.* 2006;39(5):1759–1765. <https://doi.org/10.1021/ma052147m>
27. Kato Y., Muta H., Takahashi S., Horie K., Nagai T. Large Photoinduced Refractive Index Change of Polymer Films Containing and Bearing Norbornadiene Groups and Its Application to Submicron-Scale Refractive-Index Patterning. *Polym. J.* 2001;33(11):868–873. <https://doi.org/10.1295/polymj.33.868>
28. Philippopoulos C., Economou D., Economou C., Marangozis J. Norbornadiene-quadracyclane system in the photochemical conversion and storage of solar energy. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1983;22(4):627–633. <https://doi.org/10.1021/i300012a021>
29. Брень В.А., Дубоносов А.Д., Минкин В.И., Черноиванов В.А. Норборнадиен-квадрициклан — эффективная молекулярная система аккумуляирования солнечной энергии. *Успехи химии.* 1991;60(5):913–948.  
[Bren' V.A., et al. Norbornadiene–quadracyclane — an effective molecular system for the storage of solar energy. *Russ. Chem. Rev.* 1991;60(5):451–469. <https://doi.org/10.1070/RC1991v060n05ABEH001088>]
30. Дубоносов А.Д., Брень В.А., Черноиванов В.А. Норборнадиен-квадрициклан – абиотическая система для аккумуляирования солнечной энергии. *Успехи химии.* 2002;71(11):1040–1050.  
[Dubonosov A.D., et al. Norbornadiene–quadracyclane as an abiotic system for the storage of solar energy. *Russ. Chem. Rev.* 2002;71(11):917–927. <https://doi.org/10.1070/RC2002v-071n11ABEH000745>]
31. Jevric M., Petersen A.U., Manso M., Singh S.K., Wang Z., Dreos A., et al. Norbornadiene-Based Photoswitches with Exceptional Combination of Solar Spectrum Match and Long-Term Energy Storage. *Chem. Eur. J.* 2018;24(49):12767–12772. <https://doi.org/10.1002/chem.201802932>
32. Manso M., Petersen A.U., Wang Z., Erhart P., Nielsen M.B., Moth-Poulsen K. Molecular solar thermal energy storage in photoswitch oligomers increases energy densities and storage times. *Nat. Commun.* 2018;9(1):1945. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04230-8>
33. Wang Z., Roffey A., Losantos R., Lennartson A., Jevric M., Petersen A.U., et al. Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system. *Energy Environ. Sci.* 2019;12(1):187–193. <https://doi.org/10.1039/C8EE01011K>
34. Dreos A., Wang Z., Udmark J., Ström A., Erhart P., Börjesson K., et al. Liquid Norbornadiene Photoswitches for Solar Energy Storage. *Adv. Energy Mater.* 2018;8(18):1703401. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703401>

35. Большаков Г.Ф. Химия и технология компонентов жидкого ракетного топлива. Л: Химия; 1983. 318 с.
- [Bol'shakov G.F. *Khimiya i tekhnologiya komponentov zhidkogo raketnogo topliva (Chemistry and technology of liquid propellant components)*. Leningrad: Khimiya; 1983. 318 p. (in Russ..)]
36. Norton R.V., Fisher D.H., Graham G.M., Frank P.J. *Method for preparing high density liquid hydrocarbon fuels*: Pat. US-4355194-A. Publ. 19.10.1982.
37. Burns L.D. *Motor fuel*: Pat. US-4387257-A. Publ. 07.06.1983.
38. Lun P., Qiang D., Xiutianfeng E., Genkuo N., Xiangwen Z., Jijun Z. Synthesis Chemistry of High-Density Fuels for Aviation and Aerospace Propulsion. *Prog. Chem.* 2015;27(11):1531–1541. <https://doi.org/10.7536/PC150531>
39. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Jeon J.-K. Synthesis of High-energy-density Fuel through Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene over Co/HY Catalyst. *Appl. Chem. Eng.* 2018;29(2):185–190. <https://doi.org/10.14478/ace.2017.1116>
40. Norton R.V., Fisher D.H. *High density fuel compositions*: Pat. US-4286109-A. Publ. 25.08.1981.
41. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Kim J.M., Jeon J.-K. Synthesis of high-energy-density fuel over mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catal. Today.* 2018;303:71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.024>
42. Burdette G.W. *Liquid hydrocarbon air breather fuel*: Pat. US-441074-A. Publ. 18.10.1983.
43. Zou J.-J., Zhang X., Pan L. *High-Energy-Density Fuels for Advanced Propulsion: Design and Synthesis*. 1st ed. Wiley-VCH; 2020. 512 p.
44. Zhang C., Zhang X., Zou J., Li G. Catalytic dimerization of norbornadiene and norbornene into hydrocarbons with multiple bridge rings for potential high-density fuels. *Coord. Chem. Rev.* 2021;436:213779. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213779>
45. Zarezin D.P., Rudakova M.A., Shorunov S.V., Sultanova M.U., Samoilov V.O., Maximov A.L., et al. Design and preparation of liquid polycyclic norbornanes as potential high performance fuels for aerospace propulsion. *Fuel Processing Technology.* 2022;225(3):107056. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107056>
46. Shi C., Xu J., Pan L., Zhang X., Zou J.-J. Perspective on synthesis of high-energy-density fuels: From petroleum to coal-based pathway. *Chin. J. Chem. Eng.* 2021;35(3):83–91. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.05.004>
47. Zhang X., Pan L., Wang L., Zou J.-J. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: Hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids. *Chem. Eng. Sci.* 2018;180:95–125. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.11.044>
48. Смагин В.М., Иоффе А.Э., Григорьев А.А., Стрельчик Б.С., Ермолаева Е.М., Сиротина И.Г. Получение норборнадиена важного полупродукта органического синтеза. *Химическая промышленность*. 1983;4:198–201.
- [Smagin V.M., Ioffe A.E., Grigor'ev A.A., Strel'chik B.S., Ermolaeva E.M., Sirotnina I.G. Preparation of norbornadiene, an important intermediate in organic synthesis. *Khimicheskaya promyshlennost' = Industry & Chemistry*. 1983;4:198–201 (in Russ..)]
49. Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Черных С.П., Темкин О.Н., Стычинский Г.Ф., Беленький В.М. Способ получения норборнадиена: пат. 2228324С1 РФ. Заявка № 2002125524/04А; заявл. 25.09.2002; опубли. 10.05.2004.
- [Strel'chik B.S., Smagin V.M., Chernykh S.P., Temkin O.N., Stychinskii G.F., Belen'kii V.M. *Norbornadiene preparation method*: RF Pat. RU2228324C1. Publ. 10.05.2004. (in Russ..)]
50. Iaccino L.L., Lemoine R.O.V. *Processes and systems for converting hydrocarbons to cyclopentadiene*: Pat. WO2017078892A1. Publ. 11.05.2017.
51. Ахмедьянова Р.А., Милославский Д.Г. Получение циклопентадиена-1,3 из пиролизных фракций, содержащих дициклопентадиен. *Вестник технологического университета*. 2016;19(23):33–34.
- [Akhmed'yanova R.A., Miloslavskii D.G. Obtaining cyclopentadiene-1,3 from pyrolysis fractions containing dicyclopentadiene. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta = Bulletin of the Technological University*. 2016;19(23):33–34 (in Russ..)]
52. Лиакумович А.Г., Седова С.Н., Деев А.В., Магсумов И.А., Ерхов А.В., Черезова Е.Н. Изучение особенностей стадии ректификации дициклопентадиена в смеси производственных потоков нефтехимического и коксохимического сырья при его выделении. *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*. 2010;(12):30–33.
- [Liakumovich A.G., Sedova S.N., Deev A.V., Magsumov I.A., Erkhov A.V., Cherezova E.N. Study of features of a stage of dicyclopentadiene rectification in a mix of industrial streams of petrochemical and coke-chemical raw materials at its excretion. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tekhnicheskie dostizheniya i peredovoi opyt = Oil Processing and Petrochemistry*. 2010;(12):30–33 (in Russ..)]
53. Muldoon J.A., Harvey B.G. Bio-Based Cycloalkanes: The Missing Link to High-Performance Sustainable Jet Fuels. *ChemSusChem*. 2020;13(22):5777–5807. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001641>
54. Harvey B.G. *Cyclopentadiene fuels*: Pat. US-11078139-B1. 2021.
55. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиадом. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2018;67(12):2234–2240.
- [Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Hydride transfer mechanism in the catalytic allylation of norbornadiene with allyl formate. *Russ. Chem. Bull.* 2018;67(12):2234–2240. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2361-7>]
56. Дураков С.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р., Гехман А.Е. О механизме гидридного переноса в реакции каталитического аллилирования норборнадиена аллилформиадом. *Кинетика и катализ*. 2019;60(3):275–279.
- [Durakov S.A., Shamsiev R.S., Flid V.R., Gekhman A.E. Isotope Effect in Catalytic Hydroallylation of Norbornadiene by Allyl Formate. *Kinet. Catal.* 2019;60(3):245–249. <https://doi.org/10.1134/S0023158419030042>]
57. Дураков С.А., Мельников П.В., Марцинкевич Е.М., Смирнова А.А., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Эффект растворителя в палладий-катализируемом аллилировании норборнадиена. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2021;70(1):113–121.
- [Durakov S.A., Melnikov P.V., Martsinkevich E.M., Smirnova A.A., Shamsiev R.S., Flid V.R. Solvent effect in palladium-catalyzed allylation of norbornadiene. *Russ. Chem. Bull.* 2021;70(1):113–121. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3064-z>]

58. Эфрос И.Е., Дмитриев Д.В., Флид В.Р. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии никелевых катализаторов. VII. проблемы регио- и стереоселективности в процессах циклоприсоединения активированных олефинов к норборнадиену. *Кинетика и катализ*. 2010;51(3):391–395.
- [Efros I.E., Dmitriev D.V., Flid V.R. Catalytic Syntheses of Polycyclic Compounds Based on Norbornadiene in the Presence of Nickel Catalysts. *Kinet. Catal.* 2010;51(3):370–374. <https://doi.org/10.1134/S0023158410030079>]
59. García-López J.A., Frutos-Pedreño R., Bautista D., Saura-Llamas I., Vicente J. Norbornadiene as a Building Block for the Synthesis of Linked Benzazocinones and Benzazocinium Salts through Tetranuclear Carbopalladated Intermediates. *Organometallics*. 2017;36(2):372–383. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.6b00795>
60. Егизарян К.Т., Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование реакции окислительного присоединения аллилкарбоксилатов к комплексам Ni(0) и Pd(0). *Тонкие Химические Технологии*. 2019;14(6):56–65.
- [Egizaryan K.T., Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical investigation of the oxidative addition reaction of allyl carboxylates to Ni(0) and Pd(0) complexes. *Fine Chem. Technol.* 2019;14(6):56–65. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-6-56-65>]
61. Шамсиев Р.С., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитического [2+2+2]-циклоприсоединения сложных эфиров акриловой кислоты к норборнадиену в присутствии комплексов никеля(0). *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013;62(11):2301–2305.
- [Shamsiev R.S., Flid V.R. Quantum chemical study of the mechanism of catalytic [2+2+2] cycloaddition of acrylic acid esters to norbornadiene in the presence of nickel(0) complexes. *Russ. Chem. Bull.* 2013;62(11):2301–2305. <https://doi.org/10.1007/s11172-013-0333-5>]
62. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р. Квантово-химическое исследование механизма каталитической димеризации норборнадиена в присутствии гидридного комплекса Ni(I). *Журнал органической химии*. 2013;49(3):358–362.
- [Shamsiev R.S., Drobyshev A.V., Flid V.R. Quantum-chemical study on the mechanism of catalytic dimerization of norbornadiene in the presence of hydride nickel(I) complex. *Russ. J. Organ. Chem.* 2013;49(3):345–349. <https://doi.org/10.1134/S1070428013030056>]
63. Siadati S.A., Nami N., Zardoost M.R. A DFT Study of Solvent Effects on the Cycloaddition of Norbornadiene and 3,4-Dihydroisoquinoline-N-Oxide. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*. 2011;36(3):252–258. <https://doi.org/10.3184/146867811X13095326582455>
64. Kuisma M.J., Lundin A.M., Moth-Poulsen K., Hyldgaard P., Erhart P. Comparative Ab-Initio Study of Substituted Norbornadiene-Quadracyclane Compounds for Solar Thermal Storage. *J. Phys. Chem. C*. 2016;120(7):3635–3645. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11489>
65. Atta-Kumi J., Pipim G.B., Tia R., Adei E. Investigating the site-, regio-, and stereo-selectivities of the reactions between organic azide and 7-heteronorbornadiene: a DFT mechanistic study. *J. Mol. Model.* 2021;27(9):248. <https://doi.org/10.1007/s00894-021-04857-3>
66. Friend C.M., Xu B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. *Acc. Chem. Res.* 2017;50(3):517–521. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00510>
67. Hübner S., de Vries J.G., Farina V. Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts? *Adv. Synth. Catal.* 2016;358(1):3–25. <https://doi.org/10.1002/adsc.201500846>
68. Hu X., Yip A.C.K. Heterogeneous Catalysis: Enabling a Sustainable Future. *Front. Catal.* 2021;1:667675. <https://doi.org/10.3389/fctls.2021.667675>
69. Vogt C., Weckhuysen B.M. The concept of active site in heterogeneous catalysis. *Nat. Rev. Chem.* 2022;6(2):89–111. <https://doi.org/10.1038/s41570-021-00340-y>
70. Джемилев У.М., Поподько Н.Р., Козлова Е.В. *Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Ациклические соединения*. М.: Химия; 1999. 647 с.
- [Dzhemilev U.M., Popod'ko N.R., Kozlova E.V. *Metallokompleksnyi kataliz v organicheskom sinteze. Aitsiklicheskie soedineniya (Metal complex catalysis in organic synthesis. Alicyclic compounds)*. Moscow: Khimiya; 1999. 647 p. (in Russ.)]
71. Фельдблюм В.Ш. *Синтез и применение непредельных циклических углеводородов*. М.: Химия; 1982. 208 с.
- [Fel'dblyum V.Sh. *Sintez i primeneniye nepredel'nykh tsiklicheskiykh uglevodorodov (Synthesis and application of unsaturated cyclic hydrocarbons)*. Moscow: Khimiya; 1982. 208 p. (in Russ.)]
72. Schrauzer G.N. On Transition Metal-Catalyzed Reactions of Norbornadiene and the Concept of  $\pi$  Complex Multicenter Processes. In: Eley D.D., Pines H., Weisz P.B. (Eds.). *Advances in Catalysis*. 1968. V. 18. P. 373–396. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60431-9](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60431-9)
73. Khan R., Chen J., Fan B. Versatile Catalytic Reactions of Norbornadiene Derivatives with Alkynes. *Adv. Synth. Catal.* 2020;362(8):1564–1601. <https://doi.org/10.1002/adsc.201901494>
74. Джемилев У.М., Хуснутдинов Р.И., Толстиков Г.А. Норборнадиены в синтезе полициклических напряженных углеводородов с участием металлокомплексных катализаторов. *Успехи химии*. 1987;56(1):65–94.
- [Dzhemilev U.M., Khusnutdinov R.I., Tolstikov G.A. Norbornadienes in the Synthesis of Polycyclic Strained Hydrocarbons with Participation of Metal Complex Catalysts. *Russ. Chem. Rev.* 1987;56(1):65–94. <https://doi.org/10.1070/RC1987v056n01ABEH003255>]
75. Аникин О.В., Корнилов Д.А., Никитина Т.В., Киселев В.Д. Переменная активность реагентов со связями C=C и N=N в реакциях циклоприсоединения. *Химическая физика*. 2018;37(8):3–6.
- [Anikin O.V., Kornilov D.A., Nikitina T.V., Kiselev V.D. Variable Activity of Reagents with C=C and N=N Bonds in Cycloaddition Reactions. *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2018;12(4):595–598. <https://doi.org/10.1134/S1990793118040176>]
76. Chen Y., Kiattansakul R., Ma B., Snyder J.K. Transition Metal-Catalyzed [4+2+2] Cycloadditions of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dienes (Norbornadienes) and Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dienes. *J. Org. Chem.* 2001;66(21):6932–6942. <https://doi.org/10.1021/jo010268o>
77. Bermeshev M.V., Chapala P.P. Addition polymerization of functionalized norbornenes as a powerful tool for assembling molecular moieties of new polymers with versatile properties. *Prog. Polym. Sci.* 2018;84:1–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.06.003>
78. Petrov V.A., Vasil'ev N.V. Synthetic Chemistry of Quadracyclane. *Curr. Org. Synthesis*. 2006;3(2):215–259. <http://doi.org/10.2174/157017906776819204>
79. Orrego-Hernández J., Dreos A., Moth-Poulsen K. Engineering of Norbornadiene/Quadracyclane Photoswitches for Molecular Solar Energy Storage Applications. *Acc. Chem. Res.* 2020;53(8):1478–1487. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00235>

80. Akioka T., Inoue Y., Yanagawa A., Hiyamizu M., Takagi Y., Sugimori A. A comparative study on photocatalytic hydrogen transfer and catalytic hydrogenation of norbornadiene and quadricyclane catalyzed by  $[Rh_6(CO)_{16}]$ . *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003;202(1):31–39. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(03\)00201-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00201-2)
81. Cuppoletti A., Dinnocenzo J.P., Goodman J.L., Gould I.R. Bond-Coupled Electron Transfer Reactions: Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane. *J. Phys. Chem. A.* 1999;103(51):11253–11256. <https://doi.org/10.1021/jp992884i>
82. Lahiry S., Haldar C. Use of semiconductor materials as sensitizers in a photochemical energy storage reaction, norbornadiene to quadricyclane. *Solar Energy.* 1986;37(1):71–73. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(86\)90109-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(86)90109-X)
83. Ghandi M., Rahimi A., Mashayekhi G. Triplet photosensitization of myrcene and some dienes within zeolite Y through heavy atom effect. *J. Photochem. Photobiol. A.* 2006;181(1):56–59. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.10.033>
84. Gu L., Liu F. Photocatalytic isomerization of norbornadiene over Y zeolites. *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008;95(1):143–151. <https://doi.org/10.1007/s11144-008-5326-2>
85. Zou J.-J., Zhang M.-Y., Zhu B., Wang L., Zhang X., Mi Z. Isomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Ti-Containing MCM-41 as Photocatalysts. *Catal. Lett.* 2008;124(1–2):139–145. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9441-5>
86. Zou J.-J., Liu Y., Pan L., Wang L., Zhang X. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM-41. *Appl. Catal. B.* 2010;95(3):439–445. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.01.024>
87. Pan L., Zou J.-J., Zhang X., Wang L. Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Transition Metal Doped  $TiO_2$ . *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010;49(18):8526–8531. <https://doi.org/10.1021/ie100841w>
88. Zou J.-J., Pan L., Wang L., Zhang X. Photoisomerization of Norbornadiene to Quadricyclane Using Ti-Containing Photocatalysts. In: Saha S. (Ed.). *Molecular Photochemistry – Various Aspects*. 2012. P. 41–62. <https://doi.org/10.5772/26597>
89. Hirao K., Yamashita A., Yonemitsu O. Cycloreversion of acylquadricyclane to acylnorbornadiene promoted by metal oxides. *Tetrahedron Lett.* 1988;29(33):4109–4112. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)80429-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)80429-3)
90. Koser G.F., Faircloth J.N. Silver(I)-promoted reactions of strained hydrocarbons. Oxidation vs. rearrangement. *J. Org. Chem.* 1976;41(3):583–585. <https://doi.org/10.1021/jo00865a048>
91. Ford J.F., Mann C.K., Vickers T.J. Monitoring the Heterogeneously Catalyzed Conversion of Quadricyclane to Norbornadiene by Raman Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 1994;48(5):592–595. <https://doi.org/10.1366/0003702944924907>
92. Manassen J. Catalysis of a symmetry restricted reaction by transition metal complexes. The importance of the ligand. *J. Catal.* 1970;18(1):38–45. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(70\)90309-X](https://doi.org/10.1016/0021-9517(70)90309-X)
93. Miki S., Ohno T., Iwasaki H., Yoshida Z. Cobalt(II) tetraphenylporphyrin-catalyzed isomerization of electronegative substituted quadricyclanes. *Tetrahedron Lett.* 1985;26(29):3487–3490. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)98671-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)98671-4)
94. Miki S., Maruyama T., Ohno T., Tohma T., Toyama S., Yoshida Z. Alumina-anchored Cobalt(II) Schiff Base Catalyst for the Isomerization of Trimethyl-dicyanoquadricyclane to the Norbornadiene. *Chem. Lett.* 1988;17(5):861–864. <https://doi.org/10.1246/cl.1988.861>
95. Wang Z., Roffey A., Losantos R., Lennartson A., Jevric M., Petersen A.U., et al. Macroscopic heat release in a molecular solar thermal energy storage system. *Energy Environ. Sci.* 2019;12(1):187–193. <https://doi.org/10.1039/C8EE01011K>
96. Кузнецова Н.А., Калия О.Л., Леонтьева С.В., Манулик О.С., Негримовский В.М., Флид В.Р., Шамсие Р.С., Южакова О.А., Яштулов Н.А. Катализатор и способ валентной изомеризации квадрициклана в норборнадиен: пат. RU 2470030 C1 РФ. Заявка № 2011146910/04; заявл. 21.11.2011; опубл. 20.11.2012. [Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Leont'eva S.V., Manulik O.S., Negrimovskii V.M., Flid V.R., Shamsie R.S., Yuzhakova O.A., Yashtulov N.A. *Catalyst and method for valence isomerisation of quadricyclane in norbornadiene*: RF Pat. RU 2470030 C1. Publ. 20.11.1012. (in Russ.)]
97. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Калия О.Л., Дураков С.А. Способ проведения процесса обратимой изомеризации норборнадиена в квадрициклан: пат. RU 2618527 C1 РФ. Заявка № 2015148230; заявл. 10.11.2015; опубл. 04.05.2017. [Flid V.R., Leont'eva S.V., Kaliya O.L., Durakov S.A. *Method for carrying out the process of reversible isomerization of norbornadiene in a quadricyclane*: RF Pat. RU 2618527 C1. Publ. 04.05.2017]. (in Russ.)]
98. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* 2006;35(7):583–592. <https://doi.org/10.1039/B502142C>
99. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuilhof H. Covalent surface modification of oxide surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2014;53(25):6322–6356. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
100. Luchs T., Lorenz P., Hirsch A. Efficient Cyclization of the Norbornadiene-Quadricyclane Interconversion Mediated by a Magnetic  $[Fe_3O_4-CoSalphen]$  Nanoparticle Catalyst. *ChemPhotoChem.* 2020;4(1):52–58. <https://doi.org/10.1002/cptc.201900194>
101. Lorenz P., Luchs T., Hirsch A. Molecular Solar Thermal Batteries through Combination of Magnetic Nanoparticle Catalysts and Tailored Norbornadiene Photoswitches. *Chem. Eur. J.* 2021;27(15):4993–5002. <https://doi.org/10.1002/chem.202005427>
102. Suld G., Schneider A., Myers Jr H.K.M. *Catalytic dimerization of norbornadiene to Binor-S*: Pat. US-4031150-A. Publ. 21.06.1977.
103. Warrenner R.N., Butler D.N., Golic M. The synthesis of geometric variants of rigidly-linked uracil-{spacer}-uracil and uracil-{spacer}-effector molecules using block assembly methods. *Nucleosides Nucleotides.* 1999;18(11–12):2631–2660. <https://doi.org/10.1080/07328319908044631>
104. Алентьев Д.А., Джaparидзе Д.М., Бермешев М.В., Стараникова Л.Э., Филатова М.П., Ямпольский Ю.П., Финкельштейн Е.Ш. Аддитивная сополимеризация кремнийсодержащего трициклононена с димером норборнадиена-2,5. *Высокомолекулярные соединения. Серия Б.* 2019;61(6):475–480. [Alentiev D.A., Dzhaparidze D.M., Bermeshev M.V., Starannikova L.E., Filatova M.P., Yampolskii Y.P., et al. Addition Copolymerization of Silicon-Containing Tricyclonone with 2,5-Norbornadiene Dimer. *Polym. Sci. Ser. B.* 2019;61(6):812–816. <https://doi.org/10.1134/S1560090419060022>]

105. Rosenkoetter K.E., Garrison M.D., Quintana R.L., Harvey B.G. Synthesis and Characterization of a High-Temperature Thermoset Network Derived from a Multicyclic Cage Compound Functionalized with Exocyclic Allylidene Groups. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2019;1(10):2627–2637. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00542>
106. Соломатин Д.В., Кузнецова О.П., Зверева У.Г., Рочев В.Я., Бекешев В.Г., Прут Э.В. Механизм образования тонкодисперсных резиновых порошков на основе тройных этилен-пропилен-диеновых вулканизатов. *Химическая физика.* 2016;35(7):60–70.
- [Solomatin D.V., Kuznetsova O.P., Zvereva U.G., Rochev V.Ya., Bekeshev V.G., Prut E.V. Mechanism of formation of fine rubber powder from ternary ethylene-propylene-diene vulcanizates. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2016;10(4):662–671. <https://doi.org/10.1134/S1990793116040102>]
107. Kettles T., Tam W. Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene (Norbornadiene). In: *e-EROS Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis.* 2012. <https://doi.org/10.1002/047084289X.rn01411>
108. Mrowca J.J., Katz T.J. Catalysis of a Cycloaddition Reaction by Rhodium on Carbon. *J. Am. Chem. Soc.* 1966;88(17):4012–4015. <https://doi.org/10.1021/ja00969a021>
109. Chung H.S., Chen C.S.H., Kremer R.A., Boulton J.R., Burdette G.W. Recent Developments in High-Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels. *Energy Fuels.* 1999;13(3):641–649. <https://doi.org/10.1021/ef980195k>
110. Гольдшлегер Н.Ф., Азбель Б.И., Исаков Я.И., Шпиро Е.С., Миначев Х.М. Циклодимеризация бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена в присутствии родий-цеолитных катализаторов. *Известия Академии наук. Серия химическая.* 1994;43(11):1913–1919.
- [Gol'dshleger N.F., Azbel' B.I., Isakov Ya.I., Shpiro E.S., Minachev Kh.M. Cyclodimerization of bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene in the presence of rhodium-containing zeolite catalysts. *Russ. Chem. Bull.* 1994;43(11):1802–1808. <https://doi.org/10.1007/BF00696305>]
111. Azbel' B.I., Gol'Dshleger N.F., Khidekel' M.L., Sokol V.I., Porai-Koshits M.A. Cyclodimerization of bicyclo [2.2.1]hepta-2,5-diene by rhodium carboxylates. *J. Molecul. Catal.* 1987;40(1):57–63. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(87\)80006-8](https://doi.org/10.1016/0304-5102(87)80006-8)
112. Юффа А.Я., Лисичкин Г.В. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. *Успехи химии.* 1978;47(8):1414–1443.
- [Yuffa A.Y., Lisichkin G.V. Heterogeneous Metal Complex Catalysts. *Russ. Chem. Rev.* 1978;47(8): 751–766. <https://doi.org/10.1070/RC1978v047n08ABEN002258>]
113. Флид В.Р., Иванов А.В., Манулик О.С., Белов А.П. Гетерогенно-каталитическая димеризация бицикло[2.2.1]-гептадиена. *Кинетика и катализ.* 1994;35(5):774–775.
- [Flid V.R., Ivanov A.V., Manulik O.S., Belov A.P. Heterogeneous catalytic dimerization of bicyclo[2.2.1]heptadiene. *Kinetika i kataliz = Kinetics and Catalysis.* 1994;35(5):774–775 (in Russ.).]
114. Леонтьева С.В., Дмитриев Д.В., Кацман Е.А., Флид В.Р. Каталитические синтезы полициклических соединений на основе норборнадиена в присутствии комплексов никеля. V. Содимеризация норборнадиена и метилвинилкетона на гетерогенизированных никелевых катализаторах. *Кинетика и катализ.* 2006;47(4):597–601.
- [Leont'eva S.V., Dmitriev D.V., Katsman E.A., Flid V.R. Catalytic syntheses of polycyclic compounds based on norbornadiene in the presence of nickel complexes: V. Codimerization of norbornadiene and methyl vinyl ketone on heterogenized nickel catalysts. *Kinet. Catal.* 2006;47(4):580–584. <https://doi.org/10.1134/S0023158406040148>]
115. Li C., Zhang C., Liu R., Wang L., Zhang X., Li G. Heterogeneously supported active Pd(0) complex on silica mediated by PEG as efficient dimerization catalyst for the production of high energy density fuel. *Mol. Catal.* 2022;520:112170. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112170>
116. Jeong B.H., Han J.S., Jeon J.K., Park E.S., Jeong K.H. *Method for Producing Norbornadiene Dimer Using Heterogeneous Catalyst.* Pat. KR101616071B1. Publ. 27.04.2016.
117. Jeong K., Kim J., Han J., Jeong B., Jeon J.K. Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene Over Various Zeolite Catalysts. *Top. Catal.* 2017;60(9–11):743–749. <https://doi.org/10.1007/s11244-017-0780-6>
118. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Jeon J.-K. Synthesis of High-energy-density Fuel through Dimerization of Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene over Co/HY Catalyst. *Appl. Chem. Eng.* 2018;29(2):185–190. <https://doi.org/10.14478/ACE.2017.1116>
119. Kim J., Shim B., Lee G., Han J., Kim J.M., Jeon J.-K. Synthesis of high-energy-density fuel over mesoporous aluminosilicate catalysts. *Catalysis Today.* 2018;303:71–76. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.024>
120. Jeong K., Kim J., Han J., Jeon J.-K. Synthesis of High-Energy-Density Fuel Through the Dimerization of Bicyclo[2.2.1]Hepta-2,5-Diene Over a Nanoporous Catalyst. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2017;17(11):8255–8259. <https://doi.org/10.1166/jnn.2017.15097>
121. Khan N., Abhyankar A.C., Nandi T. Cyclodimerization of norbornadiene (NBD) into high energy-density fuel pentacyclotetradecane (PCTD) over mesoporous silica supported Co–Ni nanocatalyst. *J. Chem. Sci.* 2021;133(1):29. <https://doi.org/10.1007/s12039-021-01890-w>
122. Wu M.M., Xiong Y. *Process for the catalytic cyclodimerization of cyclic olefins.* Pat. US5545790A. Publ. 13.08.1996.
123. Audeh C.A., Boulton J.R., Kremer R.A., Xiong Y. *Heterogeneous catalytic oligomerization of norbornene.* Pat. US5461181A. Publ. 24.10.1995.
124. Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубённых С.В., Целютин М.И., Гизетдинова А.Ф. Способ селективного получения димеров норборнена: пат. RU2505514C1 РФ. Заявка № RU2012136669/04А; заявл. 27.08.2012; опубл. 27.01.2014.
- [Dzhemilev U.M., Kutepov B.I., Grigor'eva N.G., Bubenov S.V., Tselyutina M.I., Gizetdinova A.F. *Method of selective obtaining norbornene dimers.* RF Pat. RU2505514C1. Publ. 27.01. 2014. (in Russ.).]
125. Grigor'eva N.G., Bubenov S.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I. Dimerization of norbornene on zeolite catalysts. *Chinese J. Catal.* 2015;36(3):268–273. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(14\)60251-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(14)60251-5)
126. Bubenov S.V., Grigor'eva N.G., Serebrennikov D.V., Agliullin M.R., Kutepov B.I. Oligomerization of Unsaturated Compounds in the Presence of Amorphous Mesoporous Aluminosilicates. *Pet. Chem.* 2019;59(7):682–690. <https://doi.org/10.1134/S096554411907003X>

127. Chen Y., Shi C., Jia T., Cai Q., Pan L., Xie J., *et al.* Catalytic synthesis of high-energy-density jet-fuel-range polycyclic fuel by dimerization reaction. *Fuel*. 2022;308:122077. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122077>

128. Ananikov V.P., Beletskaya I.P. Toward the Ideal Catalyst: From Atomic Centers to a “Cocktail” of Catalysts. *Organometallics*. 2012;31(5):1595–1604. <https://doi.org/10.1021/om201120n>

129. Eremin D.B., Ananikov V.P. Understanding active species in catalytic transformations: From molecular catalysis to nanoparticles, leaching, “Cocktails” of catalysts and dynamic systems. *Coord. Chem. Rev.* 2017;346:2–19. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.12.021>

130. Prima D.O., Kulikovskaya N.S., Galushko A.S., Mironenko R.M., Ananikov V.P. Transition metal ‘cocktail’-type catalysis. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 2021;31:100502. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2021.100502>

131. Cantillo D., Kappe C.O. Immobilized Transition Metals as Catalysts for Cross-Couplings in Continuous Flow—A Critical Assessment of the Reaction Mechanism and Metal Leaching. *ChemCatChem*. 2014;6(12):3286–3305. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402483>

#### Об авторах:

**Дураков Сергей Алексеевич**, к.х.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, SPIN-код РИНЦ 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

**Колобов Алексей Андреевич**, студент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: a.a.kolobov@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2194-4935>

**Виталий Рафаилович Флид**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

#### About the authors:

**Sergey A. Durakov**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: s.a.durakov@mail.ru. Scopus Author ID 57194217518, ResearcherID AAS-6578-2020, RSCI SPIN-code 9420-3916, <https://orcid.org/0000-0003-4842-3283>

**Alexey A. Kolobov**, Student, Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: a.a.kolobov@bk.ru. <https://orcid.org/0000-0003-2194-4935>

**Vitaly R. Flid**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

Поступила: 11.05.2022; получена после доработки: 23.05.2022; принята к опубликованию: 29.07.2022.  
The article was submitted: May 11, 2022; approved after reviewing: May 23, 2022; accepted for publication: July 29, 2022.

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-298-310>



УДК 661.1 + 547.426

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез стабилизаторов на основе глицеридов  
монокарбоновых кислот для промышленных хлорпарафинов**

**Ю.А. Зотов<sup>✉</sup>, Д.М. Заправдина, Е.В. Шишкин, Ю.В. Попов**

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия*

<sup>✉</sup>Автор для переписки, e-mail: [ylzotov@mail.ru](mailto:ylzotov@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Разработать новые эффективные термостабилизаторы на основе сложных эфиров глицерина монокарбоновых кислот для промышленных хлорпарафинов. Найти оптимальное соотношение действующих веществ стабилизирующей композиции обеспечивающее максимальное термостабилизирующее действие.

**Методы.** Оценку термостабилизирующего действия исследуемых образцов на хлорированные парафины проводили по стандартной методике определения термостабильности жидких хлорпарафинов в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода. Количественный и качественный анализ полученных смесей глицеридов монокарбоновых кислот проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа.

**Результаты.** Получены и идентифицированы глицериды монокарбоновых кислот (олеиновой, октановой, гексановой и пропионовой кислот), определены составы образующихся смесей моно-, ди- и триэфиров. Определено стабилизирующее действие полученных смесей глицеридов монокарбоновых кислот в количестве 0.5–2 мас. ч. на 100 мас. ч. нестабилизированного промышленного хлорпарафина марки ХП-30. Исследовано совместное использование глицеридов монокарбоновых кислот с кальцийсодержащими соединениями в качестве комплексного стабилизатора с мольным соотношением эфиры/Са 0.93–0.86/0.07–0.14 соответственно. Хлорпарафин ХП-470,

стабилизированный разработанным комплексным стабилизатором, успешно использован в поливинилхлоридной композиции для кабельного пластика марки ОМ-40. **Выводы.** Предложен вариант комплексного стабилизатора для хлорпарафинов на основе российского сырья для импортозамещения, расширяющий ассортимент эффективных стабилизаторов хлорорганических веществ. Установлено, что глицериды монокарбоновых кислот проявляют термостабилизирующее действие на промышленные хлорпарафины. Обнаружена взаимосвязь длины углеводородного заместителя карбоновой кислоты в сложном эфире на термостабилизирующее действие. С увеличением числа атомов углерода в углеводородном заместителе карбоновой кислоты термостабилизирующая способность снижается. Установлена минимальная достаточная концентрация глицеридов карбоновых кислот  $0.05 \pm 0.005$  моль/кг, выше которой не наблюдается увеличение термостабилизирующего действия на хлорпарафин. Найдено синергическое соотношение компонентов стабилизирующей смеси по термостабильности: глицериды монокарбоновых кислот/кальцийсодержащие соединения, равное  $0.85-0.9/0.15-0.1$ .

**Ключевые слова:** хлорпарафины, термостабильность, этерификация, сложные эфиры глицерина, глицерат кальция

*Для цитирования:* Зотов Ю.А., Заправдина Д.М., Шишкин Е.В., Попов Ю.В. Синтез стабилизаторов на основе глицеридов монокарбоновых кислот для промышленных хлорпарафинов. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(4):298–310. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-298-310>

## RESEARCH ARTICLE

# Synthesis of stabilizers based on glycerides of monocarboxylic acids for industrial chloroparaffins

Yuriy L. Zotov<sup>✉</sup>, Daria M. Zapravdina, Evgeniy V. Shishkin, Yuriy V. Popov

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

<sup>✉</sup> Corresponding author, e-mail: [ylzotov@mail.ru](mailto:ylzotov@mail.ru)

### Abstract

**Objectives.** The study aimed to develop new effective heat stabilizers based on glycerol esters of monocarboxylic acids for industrial chlorinated paraffins and to select of the optimal ratio of active ingredients in the stabilizing composition in order to provide the maximum thermostabilizing effect.

**Methods.** The thermostabilizing effect of the studied samples on chlorinated paraffins was evaluated according to the standard method for determining the thermal stability of liquid chlorinated paraffins in terms of the mass fraction of split off hydrogen chloride. Quantitative and qualitative analysis of the obtained mixtures of monocarboxylic acid glycerides was carried out using chromato-mass spectrometry.

**Results.** Glycerides of monocarboxylic acids (oleic, octanoic, hexanoic, and propionic acids) were obtained and identified, and the compositions of the resulting mixtures of mono-, di- and triesters were determined. The stabilizing effect of the obtained mixtures of glycerides of monocarboxylic acids in the amount of 0.5–2.0 wt parts per 100 wt parts of unstabilized industrial chlorinated paraffin CP-30 was determined. The combined use of glycerides of monocarboxylic acids

with calcium-containing compounds as a complex stabilizer with a molar ratio of esters/Ca 0.93–0.86/0.07–0.14, respectively, was investigated. Chloroparaffin CP-470, stabilized by the developed complex stabilizer, was successfully used in a polyvinyl chloride composition for cable compound of the brand OM-40.

**Conclusions.** A proposed variant of a complex stabilizer for chlorinated paraffins based on Russian raw materials for import substitution will expand the range of effective stabilizers for organochlorine substances. Glycerides of monocarboxylic acids are shown to exhibit a thermostabilizing effect on industrial chlorinated paraffins. The relationship between the length of the hydrocarbon substituent of the carboxylic acid in the ester and the thermostabilizing effect is obtained. With an increase in the number of carbon atoms in the hydrocarbon substituent of the carboxylic acid, the heat-stabilizing ability decreases. The minimum sufficient concentration of glycerides of carboxylic acids was  $0.05 \pm 0.005$  mol/kg, above which no increase in the thermostabilizing effect on chloroparaffin was observed. A synergistic ratio of the components of the stabilizing mixture in terms of thermal stability—glycerides of monocarboxylic acids/calcium-containing compounds—was found equal to 0.85–0.9/0.15–0.1.

**Keywords:** chloroparaffins, thermal stability, esterification, glycerol esters, calcium glyceroxide

**For citation:** Zotov Yu.L., Zapravdina D.M., Shishkin E.V., Popov Yu.V. Synthesis of stabilizers based on glycerides of monocarboxylic acids for industrial chloroparaffins. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):298–310 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-298-310>

## ВВЕДЕНИЕ

Хлорированные парафины являются много-тоннажными продуктами промышленности органического синтеза. Хлорированные парафины используются в качестве вторичных пластификаторов для полимерных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) и частично заменяют первичные пластификаторы, такие как фталаты и сложные фосфатные эфиры. Использование хлорированных парафинов позволяет повысить огнестойкость и низкотемпературную прочность полимерных изделий [1]. Хлорпарафины широко используются при производстве кабельных материалов, стеновых панелей, обувного пластика и других изделий. Однако хлорпарафины подвержены термическому разложению. Технологические температуры переработки поливинилхлорида могут превышать 200 °С, что приводит к разложению хлорпарафинов, с выделением газообразного хлористого водорода, который, как известно [2], является инициатором процесса дегидрохлорирования хлорорганических соединений.

Для предотвращения процесса термодеструкции хлорпарафинов, входящих в состав ПВХ-композиции, требуется применение стабилизаторов для повышения собственной термостабиль-

ности. Хлорпарафины традиционно стабилизируют эпоксидными соединениями, такими как эпоксидированное соевое масло или эпоксидированные смолы (ЭД-20) [3, 4]. В качестве стабилизаторов используются, например, смеси, содержащие производные пиперидина с фосфорными эфирами [5], алифатический кетон с бензиламином, алифатическим амином или аминспиртом, [6], эфиры фосфорной кислоты с глицерином [7], адамантилсодержащие производных имидовых кислот с эпоксидированным соевым маслом [8]. Также в качестве термостабилизаторов используют акцепторы хлористого водорода, например, соли алифатических карбоновых кислот с числом атомов углерода в цепи  $C_{10}-C_{23}$  и щелочноземельного металла II группы периодической таблицы [9, 10]. Таким образом, достигается более выраженное термостабилизирующее действие, как за счет известного явления синергизма [11], так и за счет химических процессов, протекающих при термостабилизации с разными скоростями и с разной последовательностью вступления в реакцию разных солей.

Развитие технологий получения биодизельного топлива путем переэтерификации растительных масел метанолом (или другими спиртами) привело к появлению на рынке значительного количества глицерина, который образуется в

качестве побочного продукта [12]. В связи с чем стало актуальным применение глицерина в качестве дешевого российского, возобновляемого и экологически чистого сырья для получения продуктов с высокой добавочной стоимостью.

С целью улучшения качества промышленных хлорированных парафинов нами проводится разработка новых комплексных стабилизаторов, на основе сложных эфиров глицерина и кальций-содержащих соединений, которые позволят не только повысить термостабильность исходного хлорпарафина, но и будут благоприятно влиять на физико-механические свойства полимерной композиции и готовых изделий. Поскольку в научнотехнической литературе отсутствуют сведения о стабилизирующем действии глицеридов карбоновых кислот на хлорированные углеводороды исследования в данном направлении имеют практический и научный интерес.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали глицерин (98.5 мас. %, х.ч.), олеиновую кислоту марки «Б-115» (97.4 мас. %, тех.), октановую кислоту (99.5 мас. %, х.ч.), гексановую кислоту (99 мас. %, х.ч.), пропионовую кислоту (99 мас. %, х.ч.), гидроксид кальция (97 мас. %, ч.д.а., использовался после прокалывания при 300 °С в течение 30 мин), толуол нефтяной (99 мас. %, ч.д.а.), хлорпарафин ХП-30 марки А (СТО 00203275-201-2006<sup>1</sup> с изм. 1, 2), производства ХИММЕД и АО «Каустик», Россия. Для проведения исследований термостабилизирующего действия глицеридов монокарбоновых кислот на хлорорганические соединения, хлорпарафин ХП-30 специально синтезировался в производственных условиях и отбирался на производстве после окончания стадии отдувки хлорводорода перед операцией смешения с рецептурным стабилизатором.

Идентификацию продукта, полученного этерификацией глицерина карбоновыми кислотами, проводили с использованием хромато-масс-спектрометрического анализа на хромато-масс-спектрометре Saturn 2100T (Varian, США) с кварцевой капиллярной колонкой VF-1ms 30 М × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий, скорость потока – 1.2 мл/мин; инжектор с делителем потока 1:10; температура инжектора – 280 °С; при программировании температуры капиллярной колонки: начальная температура – 80 °С, время изотермы – 3 мин; конечная

температура – 300 °С, время изотермы – 2 мин; скорость подъема температуры 10 °С/мин; общее время анализа – 30 мин. Детектор – масс-спектрометрический с электронной ионизацией; энергия ионизации – 70 эВ; запись спектров проводили в режиме полного сканирования (SCAN) в диапазоне масс от 40 до 650 Да со скоростью сбора данных 2000 Да/с.

**Моноглицерид олеиновой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 356 (3.2) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 339 (23.7), 264 (99.9), 166 (15.7), 137 (24.9), 112 (23.3), 98 (45.9), 83 (31.8), 69 (32.4), 55 (60.3), 41 (55.7). **Диглицерид олеиновой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 339 (11.8), 265 (8.6), 185 (51.2), 129 (99.9), 97 (14.3), 83 (21.4), 69 (28.2), 55 (59.1), 41 (42.4). **Олеиновая кислота:** Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 282 (5.5) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 264 (41.9), 151 (18.9), 123 (24), 111 (30.3), 97 (65), 83 (67.8), 69 (66.4), 55 (99.9), 41 (80).

**Моноглицерид октановой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 218 (17.3) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 201 (100), 127 (62.5), 57 (74.9). **Диглицерид октановой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 327 (67.2), 242 (18.2), 201 (100), 127 (83.2), 57 (75.3). **Триглицерид октановой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 327 (100), 313 (12.2), 242 (17.5), 201 (25.4), 127 (71.5), 57 (57.8). **Октановая кислота:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 144 (13.6) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 126 (10.2), 114 (18.6), 100 (53.2), 73 (75), 60 (100), 55 (58.1), 43 (52.6).

**Моноглицерид гексановой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 190 (23.5) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 172 (99.9), 99 (87.3), 71 (49.8), 43 (100). **Диглицерид гексановой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271 (99.9), 173 (29.9), 99 (10.3), 43 (13.8). **Триглицерид гексановой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 271 (7.4), 227 (7.5), 100 (6.7), 99 (99.9), 71 (20.6), 43 (22.8). **Гексановая кислота:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 116 (0.9) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 87 (13.4), 73 (44.5), 60 (100), 41 (19.6).

**Моноглицерид пропионовой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 117 (12.7) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 88 (7.2), 61 (14.5), 57 (100). **Диглицерид пропионовой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 187 (5.1), 148 (33.9), 131 (99.9), 117 (13.7), 57 (51.6). **Триглицерид пропионовой кислоты:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 187 (5.7), 173 (17.5), 121 (8.1), 117 (14.3), 57 (100). **Пропионовая кислота:** масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 74 (100) [ $M$ ]<sup>+</sup>, 57 (46.7), 45 (89.3).

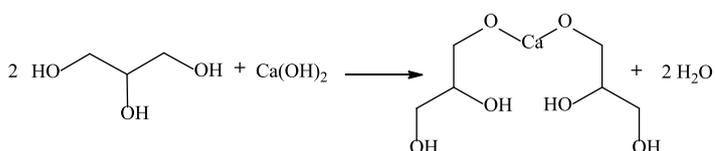
ИК-спектры полученного глицерата кальция записывали на воздухе при комнатной температуре на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-6700 (Thermos Scientific, США) в области 400–4000 см<sup>-1</sup> с шагом сканирования 0.5 см<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> <https://www.kaustik.ru/ru/index.php/produktsiya-i-uslugi/khlorparafiny/khlorparafin-khp-30>, дата обращения 25.03.2022 / Accessed March 25, 2022.

Элементный анализ выполняли с помощью анализатора Elementar Vario EL cube (*Abacus Analytical Systems GmbH*, Германия).

### Приготовление катализатора

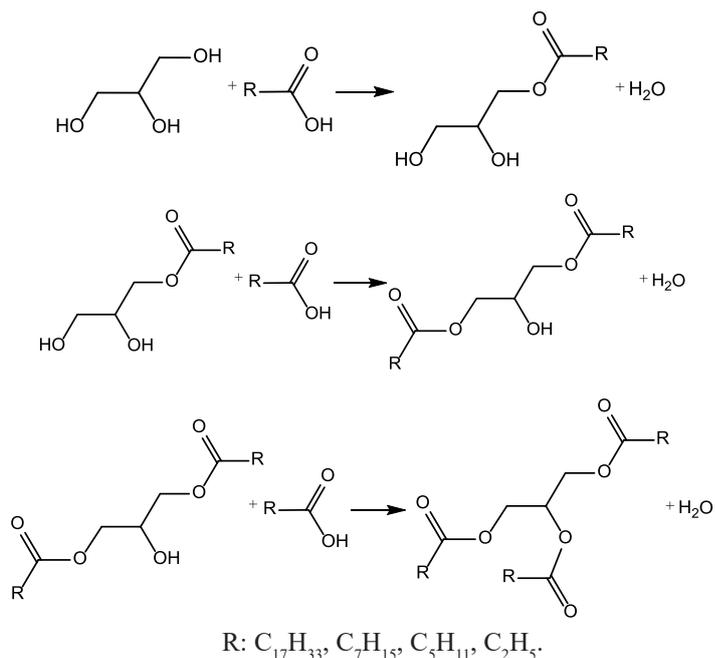
Синтез глицерата кальция [13] осуществляли взаимодействием глицерина с гидроксидом кальция (Схема 1). В реактор, снабженный насадкой Дина-Старка для удаления реакционной воды азеотропной отгонкой, обратным холодильником и верхнеприводной мешалкой, загружали 1.36 моль глицерина, 0.22 моль гидроксида кальция и 30 мл толуола в качестве азеотропообразующего агента. Реакционную массу перемешивали при  $450 \pm 10$  об/мин и кипятили с отбором реакционной воды в насадке Дина-Старка. После отгонки расчетного количества реакционной воды (продолжительность около 7 ч) реакционную массу охлаждали. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием под вакуумом, промывали этанолом до полного удаления непрореагировавшего глицерина и сушили в течение 1 ч при температуре  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Полученный глицерат кальция хранили в эксикаторе под аргоном над твердым NaOH. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3229 сл (OH), 2874 ср (C–H), 2836 сл (C–H), 1128 сл (C–O), 1091 ср (C–O), 3641 (Ca–O), 1370 сл [ $\delta$ (C–O–H)], 1306 с [ $\delta$ (C–O–H)]. Элементный анализ: найдено С ( $29.9 \pm 3.0\%$ ), Н ( $6.0 \pm 0.6\%$ ) [ $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ ]; вычислено С (32.4%), Н (6.3%).



**Схема 1.** Синтез глицерата кальция.  
**Scheme 1.** Synthesis of calcium glycerolate.

### Этерификация глицерина монокарбоновыми кислотами

Взаимодействие глицерина с карбоновыми кислотами (Схема 2) проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, насадкой Дина-Старка для удаления реакционной воды азеотропной отгонкой, термометром и верхнеприводной мешалкой. В реактор загружали глицерин, глицерат кальция, монокарбоновую кислоту и толуол в качестве азеотропообразующего агента (табл. 1). Затем температуру реакционной массы постепенно повышали до начала кипения азеотропа ( $85\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ ) и выдерживали при данной температуре в течение 10 ч. По мере протекания реакции образующаяся реакционная вода отгонялась азеотропом с толуолом. После отгонки воды в



**Схема 2.** Взаимодействие глицерина с карбоновыми кислотами.

**Scheme 2.** Interaction of glycerol with carboxylic acids.

количестве приблизительно 1 моль из реакционной массы отгонялся толуол в вакууме водоструйного насоса при температуре  $110\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Непрореагировавший глицерин отделяли отстаиванием на делительной воронке.

### Методика выделения глицеридов монокарбоновых кислот

После проведения процесса этерификации реакционную массу смешивали с ацетоном в соотношении 1:1 масс. Полученную смесь загружали в реактор и добавляли несколько капель спиртового раствора фенолфталеина. Далее при перемешивании добавляли по каплям  $0.1\text{ моль/дм}^3$  раствор гидроксида натрия до устойчивой слабо-розовой окраски более 30 с. Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием. Затем из центрифугата отгоняли ацетон при атмосферном давлении.

### Исследование термостабильности хлорпарафинов

Оценку эффективности полученных образцов в качестве комплексных стабилизаторов проводили по стандартной методике определения термостабильности жидких хлорпарафинов в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> СТО 00203275-201-2006 с изм. 1, 2 [STO 00203275-201-2006 with amend. 1, 2.]

**Таблица 1.** Загрузки реагентов для получения комплексных стабилизаторов  
**Table 1.** Loading of reagents for obtaining complex stabilizers

№ образца Sample No.	Исходные реагенты / Starting reagents			
	Глицерин, моль Glycerol, mol	Карбоновая кислота / Carboxylic acid		Глицерат кальция, моль Calcium glyceroxide, mol
		Наименование Name	Кол-во, моль Quantity, mol	
1*	1	Олеиновая Oleic	1	0.015
2*	1	Октановая Octane	1	0.015
3*	1	Гексановая Hexane	1	0.015
4*	1	Пропионовая Propionic	1	0.015
6	1	Олеиновая Oleic	1.13	0.066
7	1	Олеиновая Oleic	1.21	0.104
8	1	Олеиновая Oleic	1.30	1.148
9	1	Октановая Octanoic	1.30	1.148
10	1	Гексановая Hexane	1.30	1.148
11	1	Пропионовая Propionic	1.30	1.148

\*Из полученной реакционной смеси выделялись глицериды монокарбоновых кислот по проведенной методике.

\*Glycerides of monocarboxylic acids were isolated from the resulting reaction mixture according to the procedure.

В качестве модельных композиций, для испытания стабилизирующего действия добавок была выбрана смесь следующего состава: 100 мас. ч. нестабилизированного хлорпарафина марки ХП-30 и 0.5–2 мас. ч. испытуемой добавки.

Анализируемую смесь в количестве 9.5–10.5 г загружали в пробирку, снабженную насадкой для ввода азота. Пробирку присоединяли к линии подачи азота. Газоотводную трубку насадки соединяли с двумя последовательно соединенными склянками Дрекслея, во вторую из которых предварительно наливали 100 мл дистиллированной воды. Пробирку с анализируемой смесью помещали в заполненную термостатирующей жидкостью баню, предварительно нагретую до  $175 \pm 2$  °С и начинали подачу азота через реометр со скоростью 30 см<sup>3</sup>/мин. Пробирку выдерживали в течение 4 ч, затем отсоединяли склянку Дрекслея с водой. Полученный водный раствор оттитровывали раствором гидроксида натрия молярной концентрации

$C_{(\text{NaOH})} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup> до изменения окраски индикатора.

Термостабильность в пересчете на массовую долю отщепленного HCl ( $X$ ) в процентах вычисляли по формуле:  $X = (V \times 0.0003646 \times 100 \times K)/m$ , где  $V$  – объем раствора гидроксида натрия молярной концентрации  $C_{(\text{NaOH})} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>, израсходованный на титрование, см<sup>3</sup>; 0.0003646 г/см<sup>3</sup> – масса HCl, соответствующая 1 см<sup>3</sup> раствора гидроксида натрия молярной концентрации  $C_{(\text{NaOH})} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса анализируемой пробы, г;  $K$  – коэффициент поправки к раствору гидроксида натрия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве термостабилизаторов для промышленных хлорированных парафинов были выбраны сложные эфиры глицерина и монокарбоновых кислот.

Разработан способ [14] этерификации глицерина монокарбоновыми кислотами в присутствии глицерата кальция в качестве катализатора. Данный способ позволяет получить сложные эфиры глицерина без образования побочных продуктов характерных для кислотного катализа. Данный процесс можно описать последовательными реакциями с образованием следующих продуктов: моноглицерид, диглицерид, триглицерид.

По предложенному способу с использованием монокарбоновых кислот с разной длиной углеводородного заместителя были синтезированы глицериды карбоновых кислот и идентифицированы хромато-масс-спектрометрическим методом анализа. Составы полученных смесей глицеридов представлены в табл. 2.

Полученные смеси глицеридов были испытаны в качестве термостабилизаторов жидких хлорпарафинов. Оценку термостабилизирующего действия изучаемых соединений проводили определением термостабильности в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода. Для нестабилизированного хлорпарафина ХП-30 (контрольный образец) измерили массовую долю отщепленного хлористого водорода по описанной выше методике, которая составила 0.714%.

Результаты изучения термостабилизирующего действия исследуемых смесей глицеридов монокарбоновых кислот на хлорпарафин представлены на рис. 1 и 2.

Полученные результаты свидетельствуют, что уже при малом количестве глицеридов достигается высокое значение термостабильности. Так при содержании 0.5 мас. ч. глицеридов олеиновой кислоты (образец 1) на 100 мас. ч. нестабилизированного хлорпарафина достигается значение массовой доли

отщепленного хлористого водорода около 0.07%, что в 10 раз ниже хлорпарафина нестабилизированного.

Если перевести массовые части в молярную концентрацию, то полученные графики зависимости массовой доли отщепленного хлористого водорода от содержания глицеридов карбоновых кислот (рис. 2) показывают, что увеличение концентрации стабилизатора больше 0.05 моль/кг не приводит к повышению термостабильности.

Анализ полученных данных, позволяет сделать следующие выводы:

- установлено стабилизирующее действие глицеридов карбоновых кислот на промышленный хлорпарафин. Найдено, что наиболее эффективным термостабилизирующим действием обладают глицериды пропионовой кислоты;

- найдена взаимосвязь длины углеводородного заместителя карбоновой кислоты в сложном эфире и термостабилизирующего действия. Установлено, что с увеличением числа атомов углерода в углеводородном заместителе карбоновой кислоты стабилизирующая способность снижается;

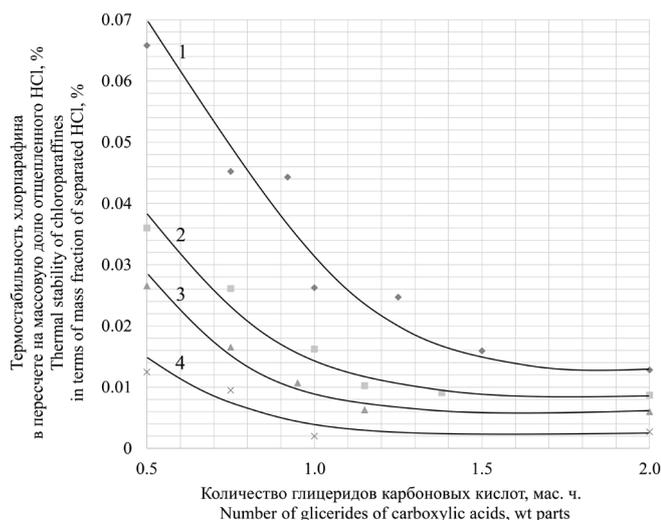
- установлена концентрация глицеридов карбоновых кислот, при которой достигается максимальная термостабилизирующая способность. Целесообразным является исследование добавок, состоящих из смесей глицеридов различных карбоновых кислот в концентрации  $0.05 \pm 0.005$  моль/кг, с целью изучения синергизма.

Известно, что соединения кальция являются стандартными стабилизаторами для хлорорганических соединений [11]. По разработанному нами способу [14] синтез глицеридов карбоновых кислот осуществляется с использованием глицерата кальция в качестве катализатора. При синтезе, в

**Таблица 2.** Составы исследуемых смесей глицеридов карбоновых кислот  
**Table 2.** Compositions of the studied mixtures of glycerides of carboxylic acids

№ образца Sample No.	Глицериды карбоновых кислот Carboxylic acid glycerides	Содержание, мас. % Amount, wt %		
		МГ MG	ДГ DG	ТГ TG
1	Глицериды олеиновой кислоты Oleic acid glycerides	81.8	18.2	–
2	Глицериды октановой кислоты Octanoic acid glycerides	68.4	30.4	1.2
3	Глицериды гексановой кислоты Hexanoic acid glycerides	66.8	30.7	2.5
4	Глицериды пропионовой кислоты Propionic acid glycerides	67.5	29.4	3.1

*Примечание:* МГ – моноглицериды, ДГ – диглицериды, ТГ – триглицериды.  
*Note:* MG are monoglycerides; DG are diglycerides; TG are triglycerides.

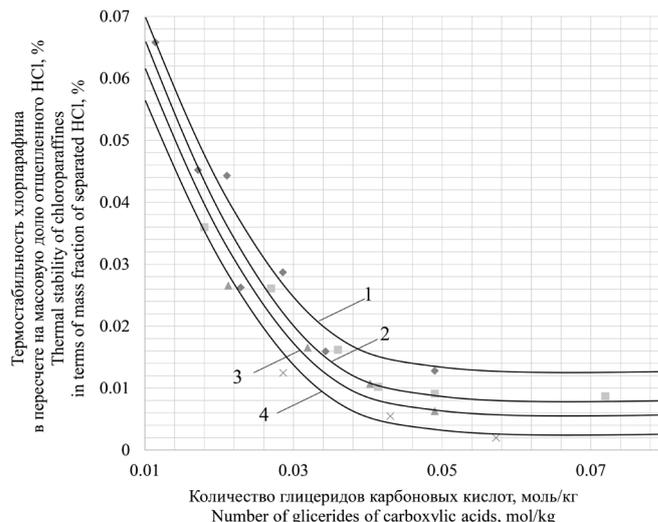


**Рис. 1.** Зависимость массовой доли отщепленного хлористого водорода для хлорпарафина ХП-30 от содержания глицеридов карбоновых кислот (мас. ч.).

- ◆ Глицериды олеиновой кислоты;
- Глицериды октановой кислоты;
- ▲ Глицериды гексановой кислоты;
- × Глицериды пропионовой кислоты.

**Fig. 1.** Dependence of the mass fraction of cleaved hydrogen chloride for chlorparaffin CP-30 on the content of carboxylic acid glycerides (wt parts).

- ◆ Oleic acid glycerides;
- Octanoic acid glycerides;
- ▲ Hexanoic acid glycerides;
- × Propionic acid glycerides.



**Рис. 2.** Зависимость массовой доли отщепленного хлористого водорода для хлорпарафина ХП-30 от содержания глицеридов карбоновых кислот (моль/кг).

- ◆ Глицериды олеиновой кислоты;
- Глицериды октановой кислоты;
- ▲ Глицериды гексановой кислоты;
- × Глицериды пропионовой кислоты.

**Fig. 2.** Dependence of the mass fraction of cleaved hydrogen chloride for chlorparaffin CP-30 on the content of carboxylic acid glycerides (mol/kg).

- ◆ Oleic acid glycerides;
- Octanoic acid glycerides;
- ▲ Hexanoic acid glycerides;
- × Propionic acid glycerides.

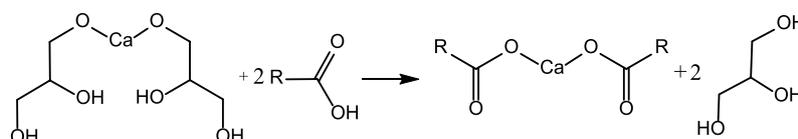
присутствии избытка карбоновой кислоты, соответствующего количеству используемого катализатора, глицерат кальция превращается в карбоксилат кальция (Схема 3). Это позволяет получить комплексный стабилизатор, содержащий в качестве действующих веществ глицериды карбоновых кислот и кальцийсодержащие соединения.

Кальциевые соли являются эффективными акцепторами хлористого водорода, и, находясь в составе стабилизирующей добавки, нейтрализуют хлорводород, предотвращая его каталитическое действие на реакцию дегидрохлорирования хлорпарафина. Предполагалось, что совместное использование глицеридов монокарбоновых кислот с кальцийсодержащими соединениями может привести к проявлению синергического эффекта. Для определения соотношения компонентов синергической

композиции были приготовлены лабораторные образцы (6–8) с различным мольным соотношением действующих веществ. В качестве объекта исследования были выбраны композиции, полученные с использованием олеиновой кислоты. Мольные соотношения действующих веществ и результаты термостабильности представлены в табл. 3.

Модельные композиции для испытания стабилизирующего действия исследуемых добавок содержат: 100 мас. ч. нестабилизированного хлорпарафина марки ХП-30 и 2 мас. ч. испытуемых образцов (1, 5–11).

Полученные результаты сравнивали с термостабилизирующим действием индивидуально взятых компонентов испытуемых композиций: глицеридов олеиновой кислоты (образец 1) и олеата кальция (образец 5).



**Схема 3.** Превращение глицерата кальция в карбоксилат кальция.  
**Scheme 3.** Conversion of calcium glyceroxide to calcium carboxylate.

**Таблица 3.** Влияние мольного соотношения действующих веществ стабилизирующей смеси на термостабильность хлорпарафина ХП-30**Table 3.** Influence of the molar ratio of the active substances of the stabilizing mixture on the thermal stability of chlorinated paraffin CP-30

№ образца Sample No.	Соотношение компонентов стабилизирующих композиций, моль Ratio of the components of the stabilizing compositions, mol		Термостабильность хлорпарафина в пересчете на массовую долю отщепленного HCl, % Thermal stability of chlorinated paraffin in terms of the mass fraction of split off HCl, %
	Глицериды олеиновой кислоты Oleic acid glycerides	Ca <sup>2+</sup>	
1	1	–	0.0128
6	0.93	0.07	0.0093
7	0.90	0.10	0.0079
8	0.86	0.14	0.0042
5*	–	1	0.0085

\*Для исследования термостабилизирующего действия кальцийсодержащих соединений был использован олеат кальция.  
\*Calcium oleate was used to study the thermostabilizing effect of calcium-containing compounds.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что глицериды олеиновой кислоты проявляют синергическое действие по термостабильности в комбинации с кальцийсодержащими соединениями (образцы 7 и 8). Данное явление объясняется совместным действием использованных веществ, действующих по различным механизмам стабилизации. Соединения кальция химически связывают образующийся хлорводород. При стабилизации хлорпарафинов глицериды карбоновых кислот стабилизируют лабильные атомы хлора за счет дипольного взаимо-

действия между атомами хлора в хлорпарафине и карбонильных групп сложных эфиров.

В соответствии с найденным синергическим соотношением компонентов стабилизирующей композиции были приготовлены и испытаны лабораторные образцы (8–11), синтезированные с использованием монокарбоновых кислот с разной длиной углеводородного заместителя. Полученные результаты термостабильности жидкого хлорпарафина ХП-30 в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Термостабильность хлорпарафина ХП-30 в пересчете на массовую долю отщепленного хлористого водорода для синергических смесей действующих веществ**Table 4.** Thermal stability of CP-30 chlorinated paraffin in terms of the mass fraction of cleaved hydrogen chloride for synergistic mixtures of active ingredients

№ образца Sample No.	Используемая карбоновая кислота при получении стабилизирующих композиций Used carboxylic acid in the preparation of stabilizing compositions	Соотношение компонентов стабилизирующих композиций, моль Ratio of components of stabilizing compositions, mol		Термостабильность хлорпарафина в пересчете на массовую долю отщепленного HCl, % Thermal stability of chlorinated paraffin in terms of the mass fraction of split off HCl, %
		Глицериды олеиновой кислоты Oleic acid glycerides	Ca <sup>2+</sup>	
8	Олеиновая кислота Oleic acid	0.860	0.140	0.0042
9	Октановая кислота Octanoic acid	0.864	0.136	0.0033
10	Гексановая кислота Hexanoic acid	0.866	0.134	<0.0027
11	Пропионовая кислота Propionic acid	0.870	0.130	<0.0027

**Таблица 5.** Физико-механические свойства кабельного пластика марки ОМ-40  
**Table 5.** Physicomechanical properties of cable plastic compound grade ОМ-40

Нормируемые показатели кабельного пластика Normalized indicators of cable compound	Требования СТО 22542799-04-2001, изм. 1, 2, к ОМ-40 Requirements of STO 22542799-04-2001, amend. 1, 2, to ОМ-40	Фактические показатели Actual indicators	
		Пластикат изготовлен с использованием хлорпарафина ХП-470А производства АО «Каустик» (контроль) Plastic compound is made using chlorinated paraffin CP-470A, produced by <i>Kaustik</i> (control)	Пластикат изготовлен с использованием хлорпарафина ХП-470, стабилизированного предлагаемой композицией Plastic compound is made using chlorinated paraffin CP-470 stabilized by the proposed composition
Прочность при разрыве, кгс/см <sup>2</sup> , не менее Breaking strength, kgf/cm <sup>2</sup> , not less	122.4	148	144
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее Elongation at break, %, not less	300	546	523
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см, не менее Specific volume electrical resistance, Ω·cm, not less	1·10 <sup>11</sup>	8.3·10 <sup>12</sup>	5.16·10 <sup>12</sup>
Твердость по Шору, ед. шкалы Shore hardness, scale units	70–85	74 ± 2	75 ± 2
Плотность, г/см <sup>3</sup> , не более Density, g/cm <sup>3</sup> , no more	1.45	1.41	1.41
Дополнительные показатели / Additional indicators			
Показатель текучести расплава гранул пластика при 185 °С, 5 кгс, г/10 мин <sup>3</sup> Melt flow index of plastic compound granules at 185 °C, 5 kgf, g/10 min <sup>3</sup>	Не нормируется Non-standardized	17.53	19.52
Термостабильность гранул пластика при 200 °С, конго-красный, мин <sup>4</sup> Thermal stability of plastic compound granules at 200 °C, Congo red, min <sup>4</sup>	Не нормируется Non-standardized	100	110

С использованием разработанного варианта комплексного стабилизатора (образец 10) был стабилизирован образец хлорпарафина марки ХП-470, который в дальнейшем был использован в изготовлении кабельного пластика марки ОМ-40 по производственной рецептуре. В табл. 5 представлены

физико-механические показатели полученных ПВХ-пластикатов.

Изготовление и испытания кабельного пластика выполнено в специализированной лаборатории АО «Каустик» (г. Волгоград, Россия) в соответствии с требованиями СТО 22542799-04-2001,

<sup>3</sup> ГОСТ 11645-73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов. М: Издательство стандартов; 1994. [GOST 11645-73. Plastics. Determination of flow index of thermoplastics melt by extrusion plastometer. Moscow: Izd. Standartov; 1994 (in Russ).]

<sup>4</sup> ГОСТ 14041-91. Пластмассы. Определение тенденции к выделению хлористого водорода и других кислотных продуктов на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида. Метод конго-красный. М: Издательство стандартов; 1992. [GOST 14041-91. Plastics. Determination of the tendency of compounds and products based on vinyl chloride homopolymers and copolymers to evolve hydrogen chloride and any other acidic products of elevated temperatures. Congo red method. Moscow: Izd. Standartov; 1992 (in Russ).]

изм. 1, 2, к ОМ-40. Результаты испытаний показали, что разработанный вариант стабилизатора может быть использован для стабилизации промышленных хлорпарафинов с сохранением эксплуатационных свойств конечных продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен вариант комплексного стабилизатора для хлорпарафинов на основе российского сырья для импортозамещения, расширяющий ассортимент эффективных стабилизаторов хлорорганических веществ. Установлено, что глицериды монокарбоновых кислот проявляют термостабилизирующее действие на промышленные хлорпарафины. Обнаружена взаимосвязь длины углеводородного заместителя карбоновой кислоты в сложном эфире на термостабилизирующее действие. С увеличением числа атомов углерода в углеводородном заместителе карбоновой кислоты термостабилизирующая способность снижается. Установлена минимальная достаточная концентрация глицеридов карбоновых кислот  $0.05 \pm 0.005$  моль/кг, выше которой не наблюдается увеличение термостабилизирующего действия на хлорпарафин. Найдено синергическое соотношение компонентов стабилизирующей смеси по термостабильности: глицериды монокарбоновых кислот/кальцийсодержащие соединения, равное 0.85–0.9/0.15–0.1. Проведенные испытания в специализированной лаборатории АО «Каустик» разработанного образца комплексного стабилизатора показали возможность его использования для стабилизации товарных хлорпарафинов.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Физико-химические методы анализа» Волгоградского государственного технического университета. Авторы выражают благодарность специалистам АО «Каустик» г. Волгограда за исследование комплексного стабилизатора для промышленных хлорпарафинов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зотов Ю.Л., Бутакова Н.А., Попов Ю.В. *Окисление промышленных хлорпарафинов кислородом воздуха*. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ; 2014. 124 с.
2. Ошин Л.А., Трегер Ю.А., Мотарев Г.В., Сонин Э.В., Сергеев Е.В., Скибинская М.Б., Гольфанд Е.А. *Промышленные хлорорганические продукты: справочник*. М.: Химия; 1978. 656 с.
3. Рысаев У.Ш., Нафиков А.Б., Гильмутдинов А.Т., Нафикова Р.Ф., Рысаев В.У. Синергические стабилизирующие композиции для хлорсодержащих углеводородов. *Бакирский химический журнал*. 2007;14(4):32–36.

## Acknowledgments

The work was performed using the equipment of the Center for Collective Use "Physicochemical methods of Analysis" at the Volgograd State Technical University. The authors thank the specialists of Kaustik, Volgograd, for investigating a complex stabilizer for industrial chloroparaffins.

## Вклад авторов

**Ю.А. Зотов** – разработка концепции исследования, постановка эксперимента, обсуждение и анализ результатов, написание текста статьи;

**Д.М. Заправдина** – разработка концепции исследования, планирование и выполнение экспериментальных исследований, обработка полученных данных, подготовка полученных данных к публикации;

**Е.В. Шишкин** – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы;

**Ю.В. Попов** – консультация при проведении отдельных этапов исследования, научное редактирование работы.

## Authors' contributions

**Yu.L. Zotov** – research concept, development of the experiment, discussion and analysis of the results, and writing the text of the article;

**D.M. Zapravdina** – research concept, planning and conducting experimental studies, processing the data obtained, and preparation of the data obtained for publication;

**E.V. Shishkin** – consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing;

**Yu.V. Popov** – consultation on conducting individual stages of the study, scientific editing.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## REFERENCES

1. Zotov Yu.L., Butakova N.A., Popov Yu.V. *Okislenie promyshlennykh khlorparafinov kislorodom vozdukha (Oxidation of industrial chlorinated paraffins with atmospheric oxygen)*. Volgograd: IUNL VolgGTU; 2014. 124 p. (in Russ.).
2. Oshin L.A., Treger Yu.A., Motsarev G.V., Sonin E.V., Sergeev E.V., Skibinskaya M.B., Gol'fand E.A. *Promyshlennye khlororganicheskie produkty: spravochnik (Industrial organochlorine products: handbook)*. Moscow: Khimiya; 1978. 656 p. (in Russ.).

4. Кличков И.С., Кришталь Н.Ф., Нахимович М.Л., Поселенов А.И., Леванович В.С., Харитонов В.И. *Способ стабилизации трихлорэтилена и перхлорэтилена*: пат. 680303 СССР. Заявка № 2607154/04, заявл. 18.04.1978; опубл. 27.12.1999.
5. Tsuyoshi M., Takushi A., Hirota S. *Method for stabilizing chlorinated aliphatic hydrocarbon*: JP Pat. 2009046444. Prior publ. data 22.08.2007; date of patent 05.03.2009.
6. Кришталь Н.Ф., Кличков И.С. Нахимович М.Л., Поселенов А.И., Санков Б.Г., Свешников А.В., Величко И.Н., Герасимов Ф.Е. *Способ стабилизации метилхлорида*: пат. 1387349 СССР. Заявка № 4098828/04, заявл. 28.07.1986; опубл. 27.06.2000.
7. Расулев З.Г., Кришталь Н.Ф., Нахимович М.Л., Абдрашитов Я.М., Рахимов Р.Р., Исламшин А.З. *Способ стабилизации 1,2-дихлорэтана или 1,2,3-трихлорпропана*: пат. 1555321 СССР. Заявка № 4207872/23-04, заявл. 06.03.1987; опубл. 07.04.1990, Бюл. № 13.
8. Но Б.И., Зотов Ю.Л., Климов Д.С., Шишкин Е.В., Климов С.А., Шаталин Ю.В., Князева Е.А. Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. XVII. Адамантилсодержащие производные имидовых кислот в качестве стабилизаторов хлорпарафинов. *Пластические массы*. 2004;(2):40–41.
9. Кутянин Л.И., Кузнецов А.А., Поддубный И.С., Иванова Н.А., Сергеев С.А. *Способ стабилизации галогенированных парафинов*: пат. 2245318 РФ. Заявка № 2002122154/04, заявл. 14.08.2002; опубл. 27.01.2005, Бюл. № 3.
10. Но Б.И., Зотов Ю.Л., Шипаева Т.А., Климов Д.С. Многофункциональные композиции «СИНСТАД» для полимеров. II. Стабилизация хлорпарафинов ХП-30 стеаратами металлов. *Пластические массы*. 1997;(4):41–42.
11. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. *Деструкция и стабилизация поливинилхлорида*. М.: Химия; 1979. 272 с.
12. Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;27:475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
13. León-Reina L., Cabeza Au., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 2013;300:30–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.016>
14. Зотов Ю.Л., Заправдина Д.М. *Способ получения пластификатора для поливинилхлоридной композиции*: пат. 2643996 РФ. Заявка №2017100414, заявл. 09.01.2017; опубл. 06.02.2018, Бюл. № 4. 6 с.
3. Rysaev U.Sh., Nafikov A.B., Gil'mutdinov A.T., Nafikova R.F., Rysaev V.U. Synergistic stabilizing compositions for chlorine-containing hydrocarbons. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir Chemical Journal*. 2007;14(4):32–36 (in Russ.).
4. Klichkov I.S., Krishtal' N.F., Nakhimovich M.L., Poselenov A.I., Levanovich V.S., Kharitonov V.I. *Method of stabilization of trichlorethylene and perchlorethylene*: USSR Pat. 680303. Publ. 27.12.1999 (in Russ.).
5. Tsuyoshi M., Takushi A., Hirota S. *Method for stabilizing chlorinated aliphatic hydrocarbon*: JP Pat. 2009046444. Prior publ. data 22.08.2007; date of patent 05.03.2009.
6. Krishtal' N.F., Klichkov I.S. Nakhimovich M.L., Poselenov A.I., Sankov B.G., Svshnikov A.V., Velichko I.N., Gerasimov F.E. *Method for stabilizing methylene chloride*: USSR Pat. 1387349. Publ. 27.06.2000 (in Russ.).
7. Rasulev Z.G., Krishtal' N.F., Nakhimovich M.L., Abdrashitov Ya.M., Rakhimov R.R., Islamshin A.Z. *Method of stabilizing 1,2-dichloroethane or 1,2,3-trichloropropane*: USSR Pat. 1555321. Publ. 07.04.1990 (in Russ.).
8. No B.I., Zotov Yu.L., Klimov D.S., Shishkin E.V., Klimov S.A., Shatalin Yu.V., Knyazeva E.A. Multifunctional compositions "SINSTAD" for polymers. XVII. Adamantyl derivatives of imic acids as stabilizers of chlorinated paraffins. *Plasticheskie massy*. 2004;(2):40–41 (in Russ.).
9. Kutyanin L.I., Kuznetsov A.A., Poddubnyi I.S., Ivanova N.A., Sergeev S.A. *Method for stabilizing halogenated paraffins*: RF Pat. 2245318. Publ. 27.01.2005.
10. No B.I., Zotov Yu.L., Shipaeva T.A., Klimov D.S. Multifunctional compositions "SINSTAD" for polymers. II. Stabilization of chlorinated paraffins KhP-30 with metal stearates. *Plasticheskie massy*. 1997;(4):41–42 (in Russ.).
11. Minsker K.S., Fedoseeva G.T. *Destruction and stabilization of polyvinyl chloride*. Moscow: Khimiya; 1979. 272 p. (in Russ.).
12. Quispe C.A.G., Coronado C.J.R., Carvalho J.A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013;27:475–493. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.017>
13. León-Reina L., Cabeza Au., Rius J., Maireles-Torres P., Alba-Rubio A.C., Granados M.L. Structural and surface study of calcium glyceroxide, an active phase for biodiesel production under heterogeneous catalysis. *J. Catal.* 2013;300:30–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.016>
14. Zotov Yu.L., Zapravdina D.M. *Method for obtaining plasticiser for polyvinyl chloride composition*: RF Pat. 2643996. Publ. 06.02.2018.

#### Об авторах:

**Зотов Юрий Львович**, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, SPIN-код РИНЦ 7543-9740, <http://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

**Заправдина Дарья Михайловна**, ассистент кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

**Шишкин Евгений Вениаминович**, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, SPIN-код РИНЦ 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

**Попов Юрий Васильевич**, д.х.н., профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, SPIN-код РИНЦ 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

**About the authors:**

**Yuriy L. Zotov**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: ylzotov@mail.ru. Scopus Author ID 7003371961, RSCI SPIN-code 7543-9740, <https://orcid.org/0000-0001-6301-0570>

**Daria M. Zapravdina**, Assistant, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: zapravdinadasha94@gmail.com. RSCI SPIN-code 2913-1891, <https://orcid.org/0000-0002-8654-2382>

**Evgeniy V. Shishkin**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: shishkin@vstu.ru. Scopus Author ID 7004314557, RSCI SPIN-code 3280-1800, <https://orcid.org/0000-0002-2994-422X>

**Yuriy V. Popov**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of Organic and Petrochemical Synthesis Technology, Volgograd State Technical University (28, pr. im. V.I. Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: iury.popov@yandex.ru. Scopus Author ID 26028090100, RSCI SPIN-code 4582-3342, <http://orcid.org/0000-0001-5659-028X>

*Поступила: 23.05.2022; получена после доработки: 08.06.2022; принята к опубликованию: 15.07.2022.  
The article was submitted: May 23, 2022; approved after reviewing: June 08, 2022; accepted for publication: July 15, 2022.*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ  
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS  
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-311-322>



УДК 547.792.6

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Синтез 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов**

**Л.Е. Гребенкина, А.Н. Прутков, А.В. Матвеев, М.В. Чудинов**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий  
им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

✉ Автор для переписки, e-mail: [LEGrebenkina@mail.ru](mailto:LEGrebenkina@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Ключевая стадия синтеза аналогов природных нуклеозидов – образование гликозидной связи между углеводным фрагментом и гетероциклическим основанием. Методы гликозилирования различаются по регио- и стереоселективности. Ферментативная реакция, катализируемая генно-инженерными нуклеозидфосфорилазами – перспективный метод высокоспецифичного синтеза новых фармакологически активных соединений. Данное исследование посвящено синтезу библиотеки аналогов гетероциклических оснований нуклеозидов – 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов для изучения субстратной специфичности генно-инженерных нуклеозидфосфорилаз.

**Методы.** Для параллельного синтеза новых 5-алкокси/арилоксиметил 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов применен метод циклизации ациламидразонов, получаемых из единого синтетического предшественника –  $\beta$ -N-третбутилоксикарбонил-оксаламидразона. Для выделения и очистки синтезированных соединений использована колоночная хроматография на силикагеле. Структура полученных в работе соединений подтверждена комплексом методов физико-химического анализа: спектроскопией ядерного магнитного резонанса и хромато-масс-спектрометрией.

**Результаты.** Получены 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамиды для изучения субстратной специфичности генно-инженерных нуклеозидфосфорилаз.

По результатам предварительной оценки показана возможность получения из них новых аналогов нуклеозидов химико-ферментативным методом.

**Выводы.** Для серии новых 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов изучены физико-химические характеристики, а также их способность выступать в роли субстратов реакции трансгликозилирования, катализируемой нуклеозидфосфорилазами.

**Ключевые слова:** аналоги нуклеозидов, 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамиды, параллельный синтез, нуклеозидфосфорилазы, субстратная специфичность.

**Для цитирования:** Гребенкина Л.Е., Прутков А.Н., Матвеев А.В., Чудинов М.В. Синтез 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(4):311–322 <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-311-322>

## RESEARCH ARTICLE

# Synthesis of 5-oxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides

Lyubov E. Grebenkina<sup>✉</sup>, Alexander N. Prutkov, Andrey V. Matveev, Mikhail V. Chudinov

MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>✉</sup> Corresponding author, e-mail: LEGrebenkina@mail.ru

### Abstract

**Objectives.** A key step in the synthesis of natural nucleoside analogs is the formation of a glycosidic bond between the carbohydrate fragment and the heterocyclic base. Glycosylation methods differ in terms of regio- and stereoselectivity. A promising method for the highly specific synthesis of new pharmacologically active compounds involves an enzymatic reaction catalyzed by genetically engineered nucleoside phosphorylases. This study is devoted to the synthesis of a library of analogs of nucleoside heterocyclic bases—5-oxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides—in order to investigate the substrate specificity of genetically engineered nucleoside phosphorylases.

**Methods.** A method of cyclization of acylamidrazones obtained from the single synthetic precursor  $\beta$ -N-tert-butyloxycarbonyl-oxalamidrazone was used to parallel-synthesize new 5-alkoxy/aryloxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides. Silica gel column chromatography was used to isolate and purify the synthesized compounds. A complex of physicochemical analysis methods (nuclear magnetic resonance spectroscopy, chromatography, and mass spectrometry) confirmed the structure of the compounds obtained in the work.

**Results.** 5-alkoxy/aryloxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides were obtained to study the substrate specificity of genetically engineered nucleoside phosphorylases. The possibility of obtaining new nucleoside analogs by the chemico-enzymatic method was demonstrated on the basis of preliminary assessment results.

**Conclusions.** *The physicochemical characteristics of a series of novel 5-alkoxy/aryloxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides were studied along with their potential to act as substrates for the transglycosylation reaction catalyzed by nucleoside phosphorylases.*

**Keywords:** *nucleoside analogs, 5-oximethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides, parallel synthesis, nucleoside phosphorylase, substrate specificity*

**For citation:** Grebenkina L.E., Prutkov A.N., Matveev A.V., Chudinov M.V. Synthesis of 5-oxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):311–322 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-311-322>

## ВВЕДЕНИЕ

На изучении биологических свойств аналогов природных нуклеозидов сфокусирована работа многих исследовательских групп в области медицинской химии, молекулярной биологии и биотехнологии [1–4]. В основном эти соединения применяются как противовирусные [5–10], противоопухолевые препараты [2, 11–13] и антибиотики [3, 14–15]. В дизайне биологически активных нуклеозидных препаратов нашли свое применение различные подходы и их комбинации, включающие модификацию как углеводного фрагмента молекулы, так и агликона [2, 16–19]. При этом большинство аналогов нуклеозидов, проявляющих биологическую активность, сохраняют  $\beta$ -*N*-гликозидную связь природных нуклеозидов.

К настоящему времени потребность в препаратах на основе модифицированных аналогов нуклеозидов удовлетворяется в основном за счет эффективных протоколов химического синтеза. Однако нельзя не признать перспективность другого подхода к реализации ключевой стадии получения нуклеозидов – созданию  $\beta$ -*N*-гликозидной связи – химико-ферментативного способа гликозилирования гетероциклических оснований при помощи рекомбинантных ферментов [20]. Разнообразие аналогов нуклеозидов, получаемых с помощью классического химического синтеза, ограничено главным образом стерео- и региоселективностью стратегий гликозилирования, а также устойчивостью промежуточных продуктов в ходе химических превращений. Химико-ферментативный метод напротив, строго стерео- и региоспецифичен, но разнообразие целевых соединений, получаемых по этому пути, ограничивается субстратной специфичностью применяемого фермента.

Генно-инженерные бактериальные нуклеозидфосфорилазы (НФ) группы пентозилтрансфераз

(КФ 2.4.2) часто применяются для химико-ферментативного получения аналогов нуклеозидов [21–23]. Эти ферменты катализируют несколько реакций: синтез нуклеотидов и их фосфоролит, а также перенос углеводного фрагмента нуклеозидов на гетероциклические основания (реакция трансгликозилирования). Они обладают довольно низкой субстратной специфичностью, что дает возможность применять их в синтезе ряда лекарственных препаратов [24–28]. Низкая избирательность бактериальных нуклеозидфосфорилаз позволяет использовать химико-ферментативное трансгликозилирование в качестве удобного инструмента получения новых аналогов нуклеозидов с модифицированными гетероциклическими основаниями и разными углеводными фрагментами [28–31]. Для исследования потенциала нуклеозидфосфорилаз, как исследовательского и технологического инструмента, важной задачей является синтез гетероциклических оснований нуклеозидных аналогов – потенциальных субстратов этих ферментов. В частности, для биотехнологического получения аналогов противовирусного препарата рибавирина (1- $\beta$ -*D*-рибофуранозил-1,2,4-триазол-3-карбоксамид, виразола) такими субстратами могут быть производные 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов. В настоящем исследовании нами был разработан синтетический подход и получена серия 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов, субстратов для химико-ферментативного синтеза новых аналогов рибавирина.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изостерный пуриновым основаниям 1,2,4-триазол-3-карбоксамид является превосходным субстратом генно-инженерных пуридиннуклеозидфосфорилаз (ПНФ) и уридинфосфорилаз (УрФ),

однако введение заместителей в 5 положение 1,2,4-триазольного кольца значительно влияет на способность таких производных вступать в реакцию ферментативного трансгликозилирования. Исследования субстратных свойств, синтезированных в нашей лаборатории гетероциклических оснований, проводимые в Лаборатории биотехнологии Института биоорганической химии Российской академии наук, первоначально привели нас к убеждению, что стерические затруднения в активном центре НФ ограничивают субстратные свойства с увеличением размера заместителя. Субстратами НФ не являются 1,2,4-триазол-3-карбоксамиды, содержащие в положении 5 галоген, нитрогруппу, гидроксил или простые алкильные заместители [32]. Единственным исключением был 5-метил-1,2,4-триазол-3-карбоксамид. Однако результаты, полученные в последнее время, опровергли эту точку зрения. Некоторые из синтезированных нами соединений, содержащих оксиметильный фрагмент в 5 положении 1,2,4-триазольного кольца, неожиданно вступали в ферментативную реакцию трансгликозилирования. Чтобы установить пределы субстратной специфичности НФ в отношении гомологов 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов, нами была синтезирована библиотека производных 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов **6a-i** с увеличивающимися по длине углеродного остова алкоксиметильными заместителями, вплоть до *n*-децилоксиметильного, а также объемными 5-изопропокси-, 5-фенокси- и 5-бензилоксиметильными заместителями.

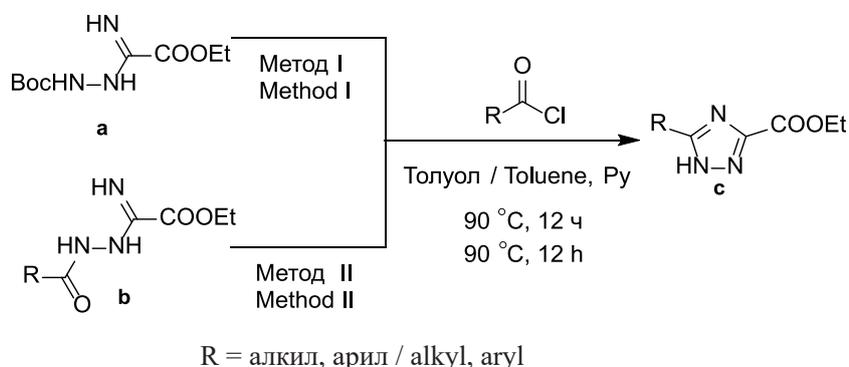
Основные способы синтеза производных 1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот базируются на циклизации амидразонов [17–20]. Для получения гомологичной библиотеки производных 5-замещенного 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов мы рассматривали два разработанных ранее метода (схема 1). Первый [33] дает возможность

параллельного синтеза ряда соединений из единого предшественника  $\beta$ -*N*-Вос-оксаламидразона (**a**), (где Вос – *tert*-бутилоксикарбонильная защитная группа), но имеет недостаток – относительно низкие выходы целевых соединений. Второй [34] позволяет получать 5-замещенные 1,2,4-триазол-3-карбоновые кислоты с высокими выходами, но требует получения индивидуальных синтетических предшественников для каждого целевого соединения, что увеличивает время проведения эксперимента [35]. В итоге, для решения задачи комбинаторного синтеза, нами был выбран именно параллельный способ получения производных 1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот **c** (метод I на схеме 1).

Единый синтетический предшественник  $\beta$ -*N*-Вос-оксаламидразон (**3**) был получен взаимодействием этилового эфира тиооксамовой кислоты (**2**) с Вос-гидразином (**1**) (схема 2).

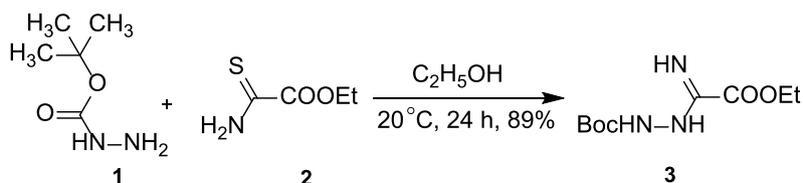
Этиловые эфиры 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот **5a-h** получали ацилированием амидразона **3** хлорангидридами оксиуксусных кислот **4a-h** с последующей циклизацией в пиридине при температуре кипения 115 °С. Далее эфиры **5a-h** превращали в соответствующие амиды **6a-h** обработкой водно-метанольным раствором аммиака (схема 3).

Соединение **6j** получали согласно вышеописанной методике, однако выделить этиловый эфир 5-ацетоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты **5i** после циклизации оказалось затруднительно, так как лабильная ацетильная группа частично гидролизовалась в ходе обработки реакционной смеси. Была выделена смесь этиловых эфиров 5-ацетоксиметил- **5i** и 5-гидроксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты **5j**. Эту смесь обрабатывали раствором аммиака, в результате чего происходило полное удаление ацетильной группы с получением амида **6j** (схема 4).

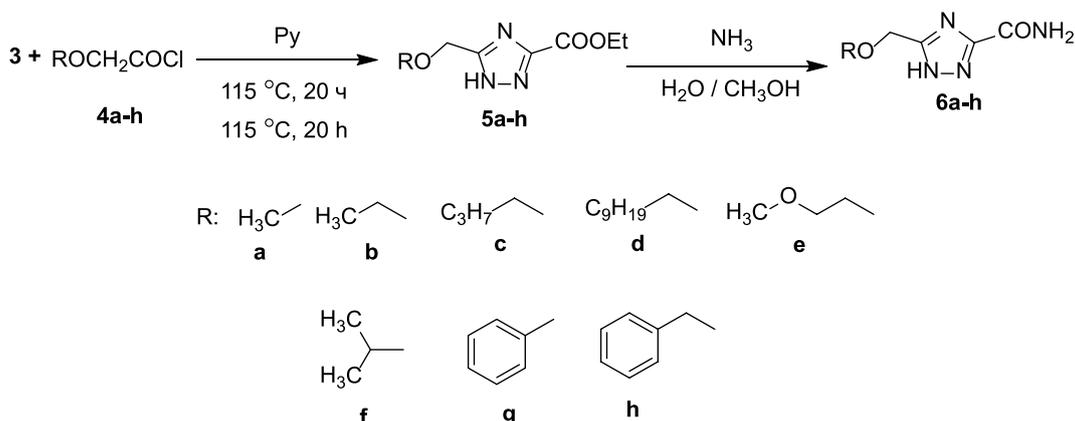


**Схема 1.** Основные методы синтеза производных 5-замещенного 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов (Вос – *tert*-бутилоксикарбонил; Et – этил; Py – пиридин).

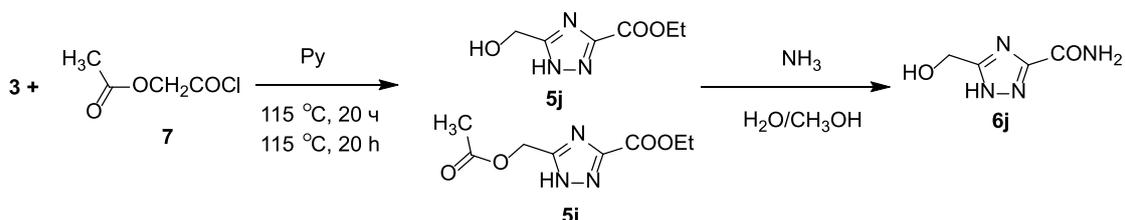
**Scheme 1.** 5-Substituted 1,2,4-triazole-3-carboxamide derivatives main synthesis methods (Boc is *tert*-butyloxycarbonyl; Et is ethyl; Py is pyridine).



**Схема 2.** Синтез этил β-*N*-Вос-оксаламидразона (Вос – *tert*-бутилоксикарбонил; Et – этил).  
**Scheme 2.** Synthesis of ethyl β-*N*-Boc-oxalamidrazone (Boc is *tert*-butyloxycarbonyl; Et is ethyl).



**Схема 3.** Синтез 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов **6a-h** (Et – этил; Py – пиридин).  
**Scheme 3.** Synthesis of 5-alkoxy/aryloxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides **6a-h** (Et is ethyl; Py is pyridine).



**Схема 4.** Синтез 5-гидроксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамида **6j** (Et – этил; Py – пиридин).  
**Scheme 4.** Synthesis of 5-hydroxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamide **6j** (Et is ethyl; Py is pyridine).

Структура и чистота всех конечных и промежуточных соединений доказана методами  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектором, выходы приведены в табл. 1

Предварительное исследование субстратной специфичности НФ по отношению к синтезированным амидам **6a-h**, **6j** проводили в лаборатории биотехнологии Институт биоорганической химии им. академиков М. М. Шемякина и Ю. А. Овчинникова Российской академии наук (ИБХ РАН) ранее описанным способом [32], первичные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что химико-ферментативный способ может быть применен для получения дезоксирибозидов практически из всего ряда синтезированных соединений **6a-h**, **6j** (схема 3 и 4). Напротив, получение рибозидов 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов этим методом, по-видимому, невозможно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

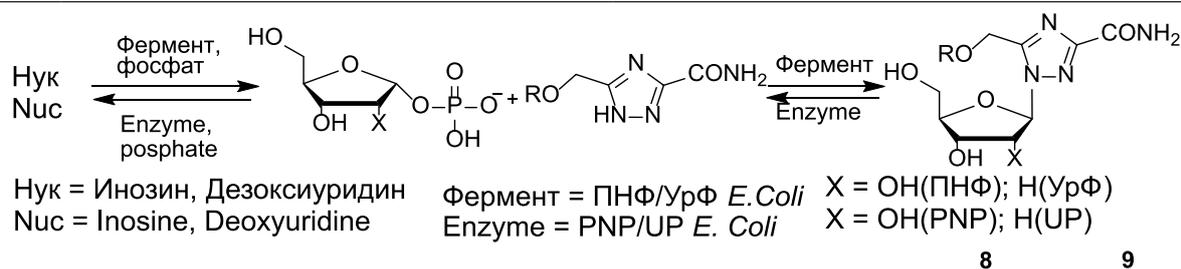
Растворители, использованные в работе, были очищены стандартными методами, абсолютирование проводили обычным образом [32]. Протекающие реакции контролировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) на пластинках ПТСХ-АФ-А-УФ (алюминиевая основа, фракционированный силикагель с размером частиц 5–17 мкм, с толщиной слоя сорбента 90–120 мкм, люминофор 254 нм) (*Sorbfil*, Россия). Визуализацию веществ проводили в УФ-свете при 254 нм, а также применяли фосфорномолибденовую кислоту, нингидрин, йод. Для колоночной хроматографии использовали силикагель Kieselgel 60 Å (0.040–0.063 мм) (*Merck*, Германия).

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры были зарегистрированы на приборе DPX-300 (*Bruker*, Германия) с резонансной частотой для протонов  $^1\text{H}$  = 300 МГц,

Таблица 1. Выходы синтезированных соединений  
Table 1. Yields of synthesized compounds

Соединение / Compound	5a	5b	5c	5d	5e	5f	5g	5h	5i+5j
Выход / Yield, %	57	22	45	36	31	14	63	59	–
Соединение / Compound	6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6j
Выход / Yield, %	64	84	21	50	60	33	89	77	79

Таблица 2. Специфичность НФ по отношению к 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидам 6a-h, 6j  
Table 2. Specificity of uridine phosphorylase towards 5-alkoxy/aryloxymethyl-1,2,4-triazole-3-carboxamides 6a-h, 6j



№	R	ПНФ / PNP	УрФ / UP
6a	Me	–	+
6b	<i>n</i> -Pr	–	+
6c	<i>n</i> -Bu	–	+
6d	<i>n</i> -C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	–	–
6e	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OMe	–	+
6f	<i>i</i> -Pr	–	+
6g	Ph	–	–
6h	Bn	–	+
6j	H	+	+

Примечание: «–» – продукты ферментативной реакции 8 и 9 не обнаружены в реакционной массе методом ВЭЖХ-МС; «+» – продукты ферментативной реакции 8 и 9 обнаружены в реакционной массе методом ВЭЖХ-МС; ПНФ – пуриннуклеозидфосфорилаза; УрФ – уридинфосфорилаза; Me – метил; *n*-Pr – *n*-пропил; *n*-Bu – *n*-бутил; *i*-Pr – изопропил; Ph – фенил; Bn – бензил; H – водород; Nuc – инозин, дезоксиуридин; *E. Coli* – *Escherichia coli*.

Note: Minus sign indicates, that products of the enzymatic reaction 8 and 9 were not detected in the reaction mass by the HPLC–MS method. Plus sign indicates, that the products of the enzymatic reaction 8 and 9 were found in the reaction mass by the HPLC–MS method. PNP is purine nucleoside phosphorylase; UP is uridine phosphorylase; Me is methyl; *n*-Pr is *n*-propyl; *n*-Bu is *n*-butyl; *i*-Pr is isopropyl; Ph is phenyl; Bn is benzyl; H is hydrogen; Nuc is inosine, deoxyuridine; *E. coli* is *Escherichia coli*.

<sup>13</sup>C = 75 МГц. Обозначения в <sup>1</sup>H ЯМР-спектрах: с – синглет, д – дублет, дд – дублет дублетов, т – триплет, кв – квартет, м – мультиплет, уш. – уширенный. Хромато-масс-спектрометрические

исследования выполнены на приборе LCMS-2020 (*Shimadzu*, Япония) на колонке Luna C18 (*Phenomenex*, США) в градиентном режиме с ионизацией электрораспылением (150 × 4.6 мм,

размер частиц 3 мкм, размер пор 100 Å. Подвижные фазы: А — 0.1%-ный раствор муравьиной кислоты в воде, В — ацетонитрил. Градиент: до 0.5 мин — 5% В, с 0.5 до 10.5 мин — от 5 до 100% В, с 10.5 до 12 мин — 100% В, с 12 до 14 мин — с 100% до 5% В. Объем вводимой пробы 2–10 мкл. Масс-спектры регистрировали в режиме положительных ионов (диапазон от 160 до 2000 Да). Параметры источника ионизации: температура нагревателя 40 °С, температура капилляра 25 °С, поток газа-осушителя 15 л/мин, газа-распылителя 1.5 л/мин, напряжение ионизации 4.5 кВ).

### Этил-β-*N*-Вос-оксаламидразон (3)

Смесь 18.23 г (137 ммоль) этилового эфира тиооксамовой кислоты **2** и 18.10 г (137 ммоль) Вос-гидразина **1** растворяли в 80 мл этилового спирта. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч. Образующийся осадок отфильтровывали, промывали 10 мл этилового спирта и сушили на воздухе. Выход продукта: 28.25 г (89%),  $T_{\text{пл.}} = 178\text{--}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.23 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.43 (9H, с,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ); 4.19 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 6.21 (2H, с, NHNH); 9.22 (1H, с, NH).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.90; 28.01; 61.31; 79.12; 136.70; 152.51; 162.09. Для  $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_3\text{O}_4$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 232.13; найдено: 232.12.

### Общая методика синтеза этиловых эфиров 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот 5а-*j*

К суспензии 1 экв. этил-β-*N*-Вос-оксаламидразона **3** в абсолютном пиридине при охлаждении до 0 °С прибавляли по каплям 2.15 экв. хлорангидрида карбоновой кислоты. Реакционную массу нагревали до температуры кипения и перемешивали в течение 20 ч. После окончания реакции (контроль за реакцией осуществляли методом ТСХ, система хлороформ-метанол 5%), удаляли растворитель на вакуумном роторном испарителе. К остатку добавляли 1 М водный раствор HCl и экстрагировали этилацетатом равными порциями 3 раза. Органические фазы объединяли и сушили  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , растворитель удаляли на вакуумном роторном испарителе. Продукт выделяли с помощью колоночной хроматографии на силикагеле, элюент хлороформ-метанол (с градиентом метанола от 0 до 7 %).

### Этиловый эфир 5-(метоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5а)

1.00 г (4.32 ммоль) этил-β-*N*-Вос-оксаламидразона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 0.85 мл (9.31 ммоль) хлорангидрида метоксиуксусной кислоты.  $R_f = 0.58$ . Выход продукта: 0.46 г (57%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.40 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.47 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ ); 4.46 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.72 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.91; 58.86; 61.96; 65.69; 153.24; 156.19; 159.52. Для  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 186.19; найдено: 186.17.

### Этиловый эфир 5-(этоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5б)

1.00 г (4.3 ммоль) этил-β-*N*-Вос-оксаламидразона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 1.11 г (9.3 ммоль) хлорангидрида этоксиуксусной кислоты.  $R_f = 0.55$ . Выход продукта: 0.19 г (22%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.16 (3H, т,  $J = 7.00$  Гц,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.35 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.59 (2H, кв,  $J = 7.01$  Гц,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.42 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.73 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.09; 14.84; 62.08; 64.13; 67.08; 153.92; 156.57; 159.65. Для  $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 200.22; найдено: 200.20.

### Этиловый эфир 5-(*n*-бутоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5с)

1.16 г (5 ммоль) этил-β-*N*-Вос-оксаламидразона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 1.61 г (13 ммоль) хлорангидрида *n*-бутоксиуксусной кислоты.  $R_f = 0.45$ . Выход продукта: 0.51 г (45%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.90 (3H, т,  $J = 7.32$  Гц,  $\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ ); 1.30–1.43 (2H, м,  $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 1.41 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 1.54–1.64 (2H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.58 (2H, т,  $J = 6.63$  Гц,  $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ ); 4.46 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.73 (2H, с,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.80; 14.20; 19.11; 29.66; 31.44; 62.13; 64.71; 71.74; 154.10; 156.77; 159.60. Для  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 228.27; найдено: 228.26.

### Этиловый эфир 5-(*n*-децилоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5д)

0.40 г (1.7 ммоль) этил-β-*N*-Вос-оксаламидразона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 0.84 г (3.6 ммоль) хлорангидрида децилоксиуксусной кислоты.  $R_f = 0.62$ . Выход продукта: 0.19 г (36%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.83–0.87 (3H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ); 1.23 (14H, с,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{-(CH}_2)_7\text{CH}_3$ ); 1.40 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COOCH}_2\text{-CH}_3$ ); 1.54–1.63 (2H, м,  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$  ( $\text{CH}_2$ ) $_7\text{CH}_3$ ); 3.56 (2H, т,  $J = 6.72$  Гц,  $\text{O-CH}_2$ ( $\text{CH}_2$ ) $_8\text{CH}_3$ ); 4.46 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COO-CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.73 (2H, с,  $\text{CH}_3$ ( $\text{CH}_2$ ) $_9\text{OCH}_2$ -).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 29.27; 29.37; 29.40; 29.52; 29.51; 14.08; 14.18; 22.63; 25.91; 31.84; 62.14; 64.62; 65.33; 67.78; 72.05; 126.98; 127.65; 128.53; 153.96; 156.71; 159.58. Для  $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 312.43; найдено: 312.41.

#### Этиловый эфир 5-[1-(2-метокси)этоксиметил]-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5e)

1.00 г (4.3 ммоль) этил- $\beta$ -*N*-Вос-оксаламида-разона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 1.40 г (9.3 ммоль) хлорангидрида 1-(2-метокси)этоксисукусной кислоты.  $R_f = 0.47$ . Выход продукта: 0.30 г (31%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.39 (3H, т,  $J = 7.11$  Гц,  $\text{COO-CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.45 (3H, с,  $\text{CH}_2\text{O-CH}_3$ ); 3.60–3.63 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3.76–3.79 (2H, м,  $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 4.45 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COO-CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.82 (2H, с,  $\text{-CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.19; 59.01; 61.91; 65.42; 70.74; 71.82; 154.86; 156.51; 159.83. Для  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 230.24; найдено: 230.22.

#### Этиловый эфир 5-(изопропилоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5f)

6.74 г (27 ммоль) этил- $\beta$ -*N*-Вос-оксаламида-разона **3**, 15 мл абсолютного пиридина, 7.74 г (57 ммоль) хлорангидрида изопропилоксисукусной кислоты.  $R_f = 0.45$ . Выход продукта: 0.78 г (14%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.22 (6H, д,  $J = 6.17$  Гц ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CHO-}$ ); 1.42 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{COO-CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.73–3.81 (1H, м, ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{-CHOCH}_2$ ); 4.47 (2H, кв,  $J = 7.12$  Гц,  $\text{COO-CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.74 (2H, с, ( $\text{CH}_3$ ) $_2\text{CHO-CH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.19; 21.84; 62.09; 62.23; 73.03; 154.26; 156.95; 159.69. Для  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_4$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 214.24; найдено: 214.21.

#### Этиловый эфир 5-(феноксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5g)

1.19 г (5.15 ммоль) этил- $\beta$ -*N*-Вос-оксаламида-разона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 1.88 г (11.02 ммоль) хлорангидрида феноксисукусной кислоты.  $R_f = 0.46$ . Выход продукта: 0.80 г (63%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.34 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_3\text{Et}$ ); 4.38 (2H, кв,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ); 5.29 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ ); 6.88 (2H, д,  $J = 8.19$  Гц, 2- $\text{CH}$

и 6- $\text{CH}$  Ph); 6.97 (1H, т,  $J = 7.39$  Гц, 4- $\text{CH}$  Ph); 7.25 (2H, т,  $J = 7.98$  Гц, 3- $\text{CH}$  и 5- $\text{CHPh}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.03; 61.98; 62.31; 114.46; 121.90; 129.62; 153.42; 155.78; 157.41; 159.47. Для  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 248.26; найдено: 248.24.

#### Этиловый эфир 5-[(бензилокси)метил]-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5h)

16.00 г (69 ммоль) этил- $\beta$ -*N*-Вос-оксаламида-разона **3**, 30 мл абсолютного пиридина, 23.50 мл (149 ммоль) хлорангидрида бензилоксисукусной кислоты.  $R_f = 0.63$ . Выход продукта: 10.71 г (59%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.40 (3H, т,  $J = 7.14$  Гц,  $\text{CH}_3\text{Et}$ ); 4.45 (2H, кв,  $J = 7.1$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Et}$ ); 4.61 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ ); 4.77 (2H, с,  $\text{CH}_2\text{Bn}$ ); 7.28–7.36 (5H, м,  $\text{CHBn}$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.15; 62.13; 62.35; 72.35; 128.00; 128.25; 128.56; 136.57; 153.79; 156.45; 159.54. Для  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 262.29; найдено: 262.27.

#### Этиловый эфир 5-(ацетоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5i) и этиловый эфир 5-(гидроксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (5j)

1.00 г (4.32 ммоль) этил- $\beta$ -*N*-Вос-оксаламида-разона **3**, 10 мл абсолютного пиридина, 1.00 мл (9.29 ммоль) хлорангидрида ацетоксисукусной кислоты.  $R_f = 0.65$  (основной продукт);  $R_f = 0.55$  (побочный продукт). Было выделено 0.52 г смеси эфиров 5-ацетоксиметил- (основной продукт) и 5-гидроксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (побочный продукт), которую использовали на следующей стадии без дополнительного разделения.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.37 (3H, т,  $J = 7.13$  Гц,  $\text{CH}_3\text{Et}$ , примесь); 1.38 (3H, т,  $J = 7.13$  Гц,  $\text{CH}_3\text{Et}$ , основной продукт); 2.09 (3H, с,  $\text{CH}_3$  ацетильной группы, основной продукт); 4.44 (2H, кв,  $J = 7.16$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Et}$ , основной продукт); 4.45 (2H, кв,  $J = 7.16$  Гц,  $\text{CH}_2\text{Et}$ , примесь); 4.65 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ , примесь); 5.32 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ , основной продукт).

$^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.98 ( $\text{CH}_3\text{Et}$ , примесь); 14.03 ( $\text{CH}_3\text{Et}$ , основной продукт); 20.48 ( $\text{CH}_3$  ацетильной группы, основной продукт); 57.54 (5- $\text{CH}_2$ , основной продукт); 60.54 (5- $\text{CH}_2$ , примесь); 62.41 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ , основной продукт); 62.70 ( $\text{CH}_2\text{Et}$ , примесь); 151.61 ( $\text{C}^3$ , примесь); 152.36 ( $\text{C}^3$ , основной продукт); 155.44 ( $\text{C}^5$ , примесь); 155.44 ( $\text{C}^5$ , основной продукт); 158.16 (3- $\text{COO}$ , примесь); 158.94 (3- $\text{COO}$ , основной продукт); 170.88 ( $\text{COO}$  ацетильной группы, основной продукт).

### Общая методика получение амидов 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот ба-г, бж

Этиловый эфир 5-оксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты **5а-г** растворяли в 1.50 мл 10 М метанольного раствора аммиака. Нагревали до температуры кипения в колбе с обратным холодильником, каждые 12 ч добавляли 0.50 мл 14 М водного раствора аммиака. По окончании реакции (полная конверсия эфира, контроль методом ТСХ, элюент 5% метанола в хлораформе) растворитель удаляли на вакуумном роторном испарителе. Продукт суспендировали в безводном ацетоне, отфильтровывали и сушили в эксикаторе при пониженном давлении над NaOH в течение 12 ч.

#### Амид 5-(метоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (ба)

0.52 г (2.81 ммоль) этилового эфира 5-(метоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 72 ч. Выход продукта: 280 мг (64%).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.30 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{MeO}$ ); 4.49 (2H, с, 5- $\text{CH}_2$ ); 7.71 и 8.01 (2H, 2с,  $\text{NH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 57.96; 65.82; 153.38; 157.41; 159.60. Для  $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 157.15; найдено: 157.13.

#### Амид 5-этоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (бб)

70 мг (3.5 ммоль) этилового эфира 5-(этоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 48 ч. Выход продукта: 50 мг (84%).  $T_{\text{пл.}} = 161\text{--}163$  °С.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.12 (3H, т,  $J = 6.98$  Гц,  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.51 (2H, кв,  $J = 6.98$  Гц,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 4.5 (2H, с,  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ); 7.69 и 7.99 (2H, 2с,  $\text{CONH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.94; 63.89; 65.52; 153.40; 157.58; 159.61. Для  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_4\text{O}_2$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 171.18; найдено: 171.15.

#### Амид 5-(бутоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (бс)

215 мг (0.8 ммоль) этилового эфира 5-(бутоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 48 ч. Выход продукта: 40 мг (21%).  $T_{\text{пл.}} = 125$  °С (частично), 135–136 °С (полностью).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84 (3H, т,  $J = 6.47$  Гц,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 1.25–1.50 (4H, м,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ); 3.44 (2H, т,  $J = 5.99$  Гц,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.34 и 4.5 (2H, с,  $\text{OCH}_2-$ ); 7.68 и 7.99 (2H, 2с,  $\text{CONH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.:

13.74; 18.74; 31.10; 31.25; 64.08; 65.30; 69.25; 69.81; 153.40; 155.12; 157.54; 159.62; 160.04. Для  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_4\text{O}_2$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 199.23; найдено: 199.20.

#### Амид 5-(децилоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (бд)

110 мг (0.4 ммоль) этилового эфира 5-(децилоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 48 ч. Выход продукта: 50 мг (50%).  $T_{\text{пл.}} = 140$  °С (частично), 153–155 °С (полностью).

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 0.84 (3H, т,  $J = 6.24$  Гц,  $(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$ ); 1.22 (14H, с,  $\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ ); 1.49 (2H, м,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ); 3.43 (2H, т,  $J = 6.52$  Гц,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ); 4.49 (2H, с,  $\text{O}-\text{CH}_2$ ); 7.69 и 7.99 (2H, 2с,  $\text{CONH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 13.97; 22.11; 25.55; 28.71; 28.84; 29.02; 31.30; 64.10; 70.13; 153.32; 157.61; 159.57. Для  $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{O}_2$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 283.39; найдено: 283.37.

#### Амид 5-(1-(2-метокси)этоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (бе)

250 мг (0.8 ммоль) этилового эфира 5-(1-(2-метокси)этоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 48 ч. Выход продукта: 150 мг (60%).  $T_{\text{пл.}} = 109\text{--}112$  °С.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 3.22 (3H, с,  $\text{O}-\text{CH}_3$ ); 3.43–3.46 (2H, м,  $\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.57–3.60 (2H, м,  $\text{OCH}_2-\text{CH}_2$ ); 4.54 (2H, с,  $\text{OCH}_2-$ ); 7.70 и 8.01 (2H, 2с,  $\text{CONH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 58.07; 64.38; 69.35; 71.09; 153.25; 157.55; 159.53. Для  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_3$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 201.20; найдено: 201.17.

#### Амид 5-изопропилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (бф)

310 мг (1.5 ммоль) этилового эфира 5-(изопропилоксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 48 ч. Выход продукта: 90 мг (33%).  $T_{\text{пл.}} = 160\text{--}161$  °С,  $T_{\text{возг.}} = 144$  °С.

$^1\text{H}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 1.11 (6H, д,  $J = 6.08$  Гц,  $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2$ ); 3.63–3.73 (1H, м,  $(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{O}$ ); 4.50 (2H, с,  $-\text{O}-\text{CH}_2$ ); 7.66 и 7.96 (2H, с,  $\text{CONH}_2$ ).  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр (ДМСО- $d_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 21.85; 61.52; 70.96; 153.50; 157.80; 159.67. Для  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_2$   $m/z$   $[\text{M}+\text{H}]^+$  вычислено: 185.20; найдено: 185.19.

#### Амид 5-(феноксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (бг)

400 мг (1.62 ммоль) этилового эфира 5-(феноксиметил)-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 96 ч. Выход продукта: 310 мг (89%).

<sup>1</sup>H ЯМР-спектр (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 5.16 (2H, с, 5-CH<sub>2</sub>); 6.96 (1H, т, *J* = 7.30 Гц, 4CH, Ph); 7.04 (2H, д, *J* = 8.00 Гц, 2CH и 6CH, Ph); 7.30 (2H, т, *J* = 7.91 Гц, 3CH и 5CH, Ph); 7.79 и 8.10 (2H, 2с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 62.17; 114.68; 121.16; 129.57; 152.69; 157.34; 157.89; 159.08. Для C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* [M+H]<sup>+</sup> вычислено: 219.22; найдено: 219.20.

#### Амид 5-[(бензилокси)метил]-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (6h)

350 мг (2.45 ммоль) этилового эфира 5-[(бензилокси)метил]-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 72 ч. Выход продукта: 240 мг (77%).

<sup>1</sup>H ЯМР-спектр (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 4.57 (2H, с, 5-CH<sub>2</sub>); 4.60 (2H, с, CH<sub>2</sub>Bn); 7.28–7.37 (5H, м, CHBn); 7.72 и 8.02 (2H, 2с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 63.68; 71.75; 127.63; 127.77; 128.28; 137.74; 153.21; 157.50; 159.48. Для C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* [M+H]<sup>+</sup> вычислено: 233.25; найдено: 233.22.

#### Амид 5-гидроксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты (6j)

0.52 г (2.44 ммоль) смеси этиловых эфиров 5-ацетоксиметил- и 5-гидроксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновой кислоты, время прохождения реакции 72 ч. Выход продукта: 270 мг (77%).

<sup>1</sup>H ЯМР-спектр (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 4.55 (2H, с, 5-CH<sub>2</sub>); 7.49 и 7.76 (2H, 2с, NH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР-спектр (ДМСО-*d*<sub>6</sub>), δ, м.д.: 55.98; 154.83; 159.70; 160.69. Для C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* [M+H]<sup>+</sup> вычислено: 143.12; найдено: 143.09.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применением метода параллельного синтеза к решению задачи получения 5-замещенных 1,2,4-триазол-3-карбоксамидов удалось расширить их синтетически доступный ряд. В ходе исследования получена серия новых 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов и изучены их физико-химические характеристики. Кроме того, показана способность этих соединений быть субстратами реакции трансгликозилирования, катализируемой генно-инженерными нуклеозидфосфорилазами, что дает возможность синтеза новых потенциально

фармакологически активных аналогов дезокси-нуклеозидов химико-ферментативным способом. Для синтеза рибонуклеозидов методами химического гликозилирования могут быть применены также полученные в ходе данной работы эфиры 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот. В результате проведенного исследования в синтетическую практику введен метод получения 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоксамидов – гетероциклических оснований аналогов нуклеозидов и эфиров 5-алкокси/арилоксиметил-1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот – удобных предшественников химического рибозилирования. Таким образом создана необходимая синтетическая база для изучения аналогов рибавирина с 5-алкокси/арилоксиметильными заместителями.

### Благодарности

Выражаем благодарность И.Д. Константиновой, О.С. Смирновой, И.В. Фатееву и другим сотрудникам лаборатории биотехнологии ИБХ РАН за проведение первичных испытаний субстратных свойств НФ по отношению к синтезированным соединениям. ЯМР-спектры зарегистрированы при использовании оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021, уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010).

### Acknowledgments

We are grateful to I.D. Konstantinova, O.S. Smirnova, I.V. Fateev, and other employees of the Laboratory of Biotechnology of the IBCh RAS for conducting primary tests of the NP substrate properties in relation to synthesized compounds. NMR spectra were registered using the equipment of the RTU MIREA Collective Use Center (Agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021, unique identification number 2296.61321X0010).

### Вклад авторов

**А.Е. Гребенкина** – проведение экспериментальных исследований;

**А.Н. Прутков** – проведение экспериментальных исследований;

**А.В. Матвеев** – создание концепции исследования, обработка экспериментальных данных, корректировка проведения экспериментальных исследований;

**М.В. Чудинов** – создание концепции исследования.

### Authors' contributions

**L.E. Grebenkina** – conducting experiments;

**A.N. Prutkov** – conducting experiments;

**A.V. Matveev** – creating a research concept, processing experimental data, adjustment of experimental studies;

**M.V. Chudinov** – creating a research concept.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Jordheim L.P., Durantel D., Zoulim F., Dumontet C. Advances in the development of nucleoside and nucleotide analogues for cancer and viral diseases. *Nat. Rev. Drug Discov.* 2013;12(6):447–464. <https://doi.org/10.1038/nrd4010>
- Shelton J., Lu X., Hollenbaugh J.A., Cho J.H., Amblard F., Schinazi R.F. Metabolism, Biochemical Actions, and Chemical Synthesis of Anticancer Nucleosides, Nucleotides, and Base Analogs. *Chem. Rev.* 2016;116(23):14379–14455. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00209>
- Thomson J.M., Lamont I.L. Nucleoside analogues as antibacterial agents. *Front. Microbiol.* 2019;10:952. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2019.00952>
- Geraghty R.J., Aliota M.T., Bonnac L.F. Broad-spectrum antiviral strategies and nucleoside analogues. *Viruses.* 2021;13(4):667. <https://doi.org/10.3390/v13040667>
- De Clercq E., Li G. Approved antiviral drugs over the past 50 years. *Clin. Microbiol. Rev.* 2016;29(3):695–747. <https://doi.org/10.1128/CMR.00102-15>
- De Clercq E. New Nucleoside Analogues for the Treatment of Hemorrhagic Fever Virus Infections. *Chem. Asian J.* 2019;14(22):3962–3968. <https://doi.org/10.1002/asia.201900841>
- Касьяненко К.В., Львов Н.И., Мальцев О.В., Жданов К.В. Нуклеозидные аналоги в терапии гриппа: история и опыт. *Журнал инфектологии.* 2019;11(3):20–26. <https://doi.org/10.22625/2072-6732-2019-11-3-20-26>  
[Kasianenko K.V., Lvov N.I., Maltsev O.V., Zhdanov K.V. Nucleoside analogues for the treatment of influenza: History and experience. *Journal Infektology.* 2019;11(3):20–26 (in Russ.). <https://doi.org/10.22625/2072-6732-2019-11-3-20-26>]
- Prujssers A.J., Denison M.R. Nucleoside analogues for the treatment of coronavirus infections. *Curr. Opin. Virol.* 2019;35:57–62. <https://doi.org/10.1016/j.coviro.2019.04.002>
- Borbone N., Piccialli G., Roviello G.N., Oliviero G. Nucleoside analogs and nucleoside precursors as drugs in the fight against SARS-CoV-2 and other coronaviruses. *Molecules.* 2021;26(4):986. <https://doi.org/10.3390/molecules26040986>
- Yoshida Y., Honma M., Kimura Y., Abe H. Structure, Synthesis and Inhibition Mechanism of Nucleoside Analogues as HIV-1 Reverse Transcriptase Inhibitors (NRTIs). *ChemMedChem.* 2021;16(5):743–766. <https://doi.org/10.1002/cmdc.202000695>
- Zhang Y., Liu X., Lin Y., Lian B., Lan W., Iovanna J.L., et al. Novel triazole nucleoside analogues promote anticancer activity: Via both apoptosis and autophagy. *Chem. Commun.* 2020;56(69):10014–10017. <https://doi.org/10.1039/D0CC04660D>
- Wang D., Yu C., Xu L., Shi L., Tong G., Wu J., et al. Nucleoside Analogue-Based Supramolecular Nanodrugs Driven by Molecular Recognition for Synergistic Cancer Therapy. *J. Am. Chem. Soc.* 2018;140(28):8797–8806. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b04556>
- Zeng X., Hernandez-Sanchez W., Xu M., Whited T.L., Baus D., Zhang J., et al. Administration of a Nucleoside Analog Promotes Cancer Cell Death in a Telomerase-Dependent Manner. *Cell Reports.* 2018;23(10):3031–3041. <https://doi.org/10.1016/j.celrep.2018.05.020>
- Sun R., Wang L. Inhibition of Mycoplasma pneumoniae growth by FDA-approved anticancer and antiviral nucleoside and nucleobase analogs. *BMC Microbiol.* 2013;13:184. <https://doi.org/10.1186/1471-2180-13-184>
- Pastuch-Gawolek G., Gillner D., Krol E., Walczak K., Wandzik I. Selected nucleos(t)ide-based prescribed drugs and their multi-target activity. *Eur. J. Pharmacol.* 2019;865:172747. <https://doi.org/10.1016/j.ejphar.2019.172747>
- Seley-Radtke K.L., Yates M.K. The evolution of nucleoside analogue antivirals: A review for chemists and non-chemists. Part 1: Early structural modifications to the nucleoside scaffold. *Antiviral Res.* 2018;154:66–86. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2018.04.004>
- Yates M.K., Seley-Radtke K.L. The evolution of antiviral nucleoside analogues: A review for chemists and non-chemists. Part II: Complex modifications to the nucleoside scaffold. *Antiviral Res.* 2019;162:5–21. <https://doi.org/10.1016/j.antiviral.2018.11.016>
- Zeidler J., Baraniak D., Ostrowski T. Bioactive nucleoside analogues possessing selected five-membered azaheterocyclic bases. *Eur. J. Med. Chem.* 2015;97:409–418. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2014.11.057>
- Merino P. (Ed.). *Chemical Synthesis of Nucleoside Analogues.* NY: John Wiley & Sons, Inc.; 2013. 912 p. ISBN: 978-1-118-49808-8
- Mikhailopulo I.A., Miroshnikov A.I. Biologically important nucleosides: modern trends in biotechnology and application. *Mendeleev Commun.* 2011;21(2):57–68. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2011.03.001>
- Yehia H., Kamel S., Paulick K., Wagner A., Neubauer P. Substrate spectra of nucleoside phosphorylases and their potential in the production of pharmaceutically active compounds. *Curr. Pharm. Des.* 2017;23(45):6913–6935. <http://dx.doi.org/10.2174/1381612823666171024155811>
- Kamel S., Yehia H., Neubauer P., Wagner A. Enzymatic Synthesis of Nucleoside Analogues by Nucleoside Phosphorylases. In: Lucas F.J., Rius M.-J.C. (Eds.). *Enzymatic and Chemical Synthesis of Nucleic Acid Derivatives.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co; 2018. P. 1–28. <https://doi.org/10.1002/9783527812103.ch1>
- Barai V.N., Zinchenko A.I., Eroshevskaya L.A., Kalinichenko E.N., Kulak T.I., Mikhailopulo I.A. A Universal Biocatalyst for the Preparation of Base- and Sugar-Modified Nucleosides via an Enzymatic Transglycosylation. *Helv. Chim. Acta.* 2002;85(7):1901–1908. [https://doi.org/10.1002/1522-2675\(200207\)85::AID-HLCA1901>3.0.CO;2-C](https://doi.org/10.1002/1522-2675(200207)85::AID-HLCA1901>3.0.CO;2-C)
- Konstantinova I.D., Leont'eva N.A., Galegov G.A., Ryzhova O.I., Chuvikovskii D.V., Antonov K.V., et al. Ribavirin: Biotechnological synthesis and effect on the reproduction of Vaccinia virus. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2004;30(6):553–560. <https://doi.org/10.1023/B:RUBI.0000049772.18675.34>
- Константинова И.Д., Есипов Р.С., Муравьева Т.И., Таран С.А., Веревкина К.Н., Гуревич А.И. и др. Способ получения 1-β-D-рибофуранозил-1,2,4-триазол-3-карбоксамиды (рибавирин): пат. 2230118 РФ. Заявка № 2002122429/13А. заявл. 21.08.2002; опубл. 10.03.2004.  
[Konstantinova I.D., Esipov R.S., Muravieva T.I., Taran S.A., Verevkin K.N., Gurevich A.I., et al. Method for preparing 1-β-D-ribofuranosyl-1,2,4-triazole-3-carboxamide (ribavirin): RF Pat. 2230118. Publ. 10.03.2004 (in Russ.).]
- Sakharov V., Baykov S., Konstantinova I., Esipov R., Dorogov M. An Efficient Chemoenzymatic Process for Preparation of Ribavirin. *International Journal of Chemical Engineering.* 2015;2015:734851. <https://doi.org/10.1155/2015/734851>
- Rabuffetti M., Bavaro T., Semplici R., Cattaneo G., Massone M., Morelli C.F., et al. Synthesis of Ribavirin, Tecadenoson, and Cladribine by Enzymatic Transglycosylation. *Catalysts.* 2019;9(4):355. <https://doi.org/10.3390/catal9040355>
- Fateev I.V., Antonov K.V., Konstantinova I.D., Muravyova T.I., Seela F., Esipov R.S., et al. The chemoenzymatic synthesis of clofarabine and related 2'-deoxyfluoroarabinosyl nucleosides: the electronic and stereochemical factors determining substrate recognition by E. coli nucleoside phosphorylases. *Beilstein J. Org. Chem.* 2014;10:1657–1669. <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.173>

29. Zhou X., Szeker K., Jiao L.-Y., Oestreich M., Mikhailopulo I.A., Neubauer P. Synthesis of 2,6-Dihalogenated Purine Nucleosides by Thermostable Nucleoside Phosphorylases. *Adv. Synth. Catal.* 2015;357(6):1237–1244. <https://doi.org/10.1002/adsc.201400966>

30. Vichier-Guerre S., Dugue L., Bonhomme F., Pochet S. Expedient and generic synthesis of imidazole nucleosides by enzymatic transglycosylation. *Org. Biomol. Chem.* 2016;14(14):3638–3653. <https://doi.org/10.1039/C6OB00405A>

31. Hatano A., Wakana H., Terado N., Kojima A., Nishioka C., Iizuka Y., *et al.* Bio-catalytic synthesis of unnatural nucleosides possessing a large functional group such as a fluorescent molecule by purine nucleoside phosphorylase. *Catal. Sci. Technol.* 2019;9(18):5122–5129. <https://doi.org/10.1039/C9CY01063G>

32. Константинова И.Д., Чудинов М.В., Фатеев И.В., Матвеев А.В., Журило Н.И., Швец В.И., Мирошников А.И. Нуклеозиды 1,2,4-триазола: Возможности и ограничения химико-ферментативного способа получения. *Биоорганическая химия.* 2013;39(1):61–80. <https://doi.org/10.7868/S0132342313010053>

[Original Russian Text: Konstantinova I.D., Chudinov M.V., Fateev I.V., Matveev A.V., Zhurilo N.I., Shvets V.I., Miroshnikov A.I. Nucleosides of 1,2,4-triazole: Possibilities and limitations of the chemical-enzymatic method of preparation. *Bioorganicheskaya Khimiya.* 2013;39(1):61–80 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0132342313010053>]

[Konstantinova I.D., Chudinov M.V., Fateev I.V., *et al.* Chemoenzymatic method of 1,2,4-triazole nucleoside synthesis: Possibilities and limitations. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2013;39(1):53–71. <https://doi.org/10.1134/S1068162013010056>]

33. Матвеев А.В., Прутков А.Н., Чудинов М.В. Способ получения 5-замещённых 1,2,4-триазол-3-карбоновых кислот и их производных из универсального предшественника: пат. 2605414РФ. Заявка № 2015148222/04; заявл. 10.11.2015; опубл. 20.12.2016. Бюл. № 35.

[Matveev A.V., Prutkov A.N., Chudinov M.V. *Method of producing 5-substituted 1,2,4-triazole-3-carboxylic acids and derivatives thereof from universal precursor*: RF Pat. 2605414 Publ. 20.12.2015 (in Russ.).]

34. Chudinov M.V., Matveev A.V., Zhurilo N.I., Prutkov A.N., Shvets V.I. An Efficient Route to Ethyl 5-Alkyl-(Aryl)-1H-1,2,4-triazole-3-carboxylates. *J. Heterocycl. Chem.* 2015;52(5):1273–1277. <https://doi.org/10.1002/jhet.1934>

35. Matveev A.V., Grebenkina L.E., Prutkov A.N., Chudinov M.V. 5-Substituted 1,2,4-Triazole-3-Carboxylates and 5-Substituted Ribavirin Analogs Synthesis. *Curr. Protoc.* 2021;1(11):e281. <https://doi.org/10.1002/cpz1.281>

#### Об авторах:

**Гребенкина Любовь Евгеньевна**, ассистент кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: LEGrebenkina@mail.ru. Scopus Author ID 57189663430, SPIN-код РИНЦ 6518-1280, <https://orcid.org/0000-0002-5995-5608>

**Прутков Александр Николаевич**, аспирант кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: alex\_prutkov@mail.ru. ResearcherID G-4025-2016, Scopus Author ID 56228508300, SPIN-код РИНЦ 2965-1335, <https://orcid.org/0000-0001-9522-7387>

**Матвеев Андрей Валерьевич**, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: 4motya@gmail.com. Scopus Author ID 7102723461, SPIN-код РИНЦ 7420-3188, <https://orcid.org/0000-0002-0830-3036>

**Чудинов Михаил Васильевич**, к.х.н., доцент кафедры биотехнологии и промышленной фармации Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: chudinov@mirea.ru. ResearcherID L-5728-2016, Scopus Author ID 6602589900, SPIN-код РИНЦ 3920-8067, <https://orcid.org/0000-0001-9735-9690>

#### About the authors:

**Lyubov E. Grebenkina**, Assistant, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: LEGrebenkina@mail.ru. Scopus Author ID 57189663430, RSCI SPIN-code 6518-1280, <https://orcid.org/0000-0002-5995-5608>

**Alexander N. Prutkov**, Postgraduate Student, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: alex\_prutkov@mail.ru. ResearcherID G-4025-2016, Scopus Author ID 56228508300, RSCI SPIN-code 2965-1335, <https://orcid.org/0000-0001-9522-7387>

**Andrey V. Matveev**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: 4motya@gmail.com. Scopus Author ID 7102723461, RSCI SPIN-code 7420-3188, <https://orcid.org/0000-0002-0830-3036>

**Mikhail V. Chudinov**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Biotechnology and Industrial Pharmacy, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: chudinov@mirea.ru. ResearcherID L-5728-2016, Scopus Author ID 6602589900, RSCI SPIN-code 3920-8067, <https://orcid.org/0000-0001-9735-9690>

Поступила: 17.02.2022; получена после доработки: 11.03.2022; принята к опубликованию: 25.07.2022.  
The article was submitted: February 17, 2022; approved after reviewing: March 11, 2022; accepted for publication: July 25, 2022.

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ  
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS  
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-323-334>



УДК 547.415.5: 547.426.253

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Аминирование эпоксидов как удобный способ  
синтеза липофильных полиаминов**

**Е.А. Ештукова-Щеглова<sup>1</sup>, К.А. Перевощикова<sup>1</sup>, А.В. Ештуков-Щеглов<sup>2</sup>,  
Д.А. Чешков<sup>2</sup>, М.А. Маслов<sup>1,✉</sup>**

<sup>1</sup>МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений, Москва, 105118 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [tamaslov@mail.ru](mailto:tamaslov@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Алкилированные производные полиаминов способны блокировать рост раковых клеток за счет встраивания в механизмы биосинтеза полиаминов. Цель исследования – синтезировать новые липофильные производные норспермина или триэтилентетрамина, основанные на формировании связи C–N при раскрытии оксиранового кольца первичными аминами, для расширения ряда синтетических производных полиаминов, обладающих противоопухолевой активностью.

**Методы.** Исходные соединения – алкоголят глицидола или эпихлоргидрин – вводили во взаимодействие с гексадецилбромидом или гексадецилатом натрия, получая гексадецилглицидиловый эфир. Ключевой реакцией получения липофильных полиаминов являлось аминирование липофильных эпоксидов полиаминами в присутствии трифлата кальция. Ацилирование гидроксильной группы, образовавшейся в ходе раскрытия оксирана, проводили действием 4-диметиламинопиридина и уксусного ангидрида. Введение алкилильного заместителя в присутствии гидрида натрия приводило к внутримолекулярной циклизации с образованием оксоазолидинового цикла. Региоселективность реакции раскрытия оксиранового цикла по C(1) положению глицерина подтверждали двумерной гетероядерной  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  спектроскопией ядерного магнитного резонанса.

**Результаты.** Разработан и апробирован подход к синтезу новых липофильных полиаминов, основанный на каталитическом аминировании эпоксидов. Получены соединения на основе норспермина и триэтилентетрамина, содержащие гидроксильную группу при C(2) атоме глицеринового остова. Для производных норспермина проведена модификация гидроксильной группы: введен ацетильный заместитель и получено производное, содержащее оксоазолидиновый цикл.

**Выводы.** Полученные липофильные полиамины можно рассматривать как потенциальные противоопухолевые агенты, для которых в дальнейшем будет проведена оценка цитотоксичности против различных раковых клеток.

**Ключевые слова:** липофильные полиамины, липиды, алкильные глицеролипиды, оксираны

*Для цитирования:* Ештукова-Щеглова Е.А., Перевошикова К.А., Ештуков-Щеглов А.В., Чешков Д.А., Маслов М.А. Аминирование эпоксидов как удобный способ синтеза липофильных полиаминов. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(4):323–334. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-323-334>

## RESEARCH ARTICLE

# Amination of epoxides as a convenient approach for lipophilic polyamines synthesis

Elizaveta A. Eshtukova-Shcheglova<sup>1</sup>, Ksenia A. Perevoshchikova<sup>1</sup>,  
Artur V. Eshtukov-Shcheglov<sup>2</sup>, Dmitriy A. Cheshkov<sup>2</sup>, Mikhail A. Maslov<sup>1,✉</sup>

<sup>1</sup>MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

<sup>2</sup>State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Moscow, 105118 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [mamaslov@mail.ru](mailto:mamaslov@mail.ru)

## Abstract

**Objectives.** Alkylated derivatives of polyamines are able to block the growth of cancer cells due to their embedding into the polyamine biosynthesis mechanisms. The study aimed to synthesize lipophilic derivatives of norspermine or triethylenetetramine based on the formation of a C–N bond during the opening of the oxirane ring by primary amines to expand a number of synthetic polyamine derivatives with antitumor activity.

**Methods.** The starting compounds—glycidol alcoholate or epichlorohydrin—were reacted with hexadecyl bromide or sodium hexadecanolate to give glycidyl hexadecyl ether. The key reaction for the preparation of lipophilic polyamines was the amination of lipophilic epoxides with polyamines in the presence of calcium triflate. Acylation of the hydroxyl group formed during the opening of oxirane was carried out by the action of 4-dimethylaminopyridine and acetic anhydride. The introduction of an alkyl substituent in the presence of sodium hydride led to intramolecular cyclization with the formation of an oxoazolidine cycle. The regioselectivity of the oxirane ring opening reaction at the C(1) position of glycerol was confirmed by two-dimensional heteronuclear <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance spectroscopy.

**Results.** An approach to the synthesis of novel lipophilic polyamines based on the catalytic amination of epoxides was developed and tested. Compounds based on norspermine and

triethylentetramine containing a hydroxyl group at the C(2) atom of the glycerin backbone were obtained. For norspermine derivatives, the hydroxyl group was modified: an acetyl substituent was introduced and a derivative containing an oxoazolidine cycle was obtained.

**Conclusions.** The obtained lipophilic polyamines can be considered as potential antitumor agents, for which cytotoxicity against various cancer cells will be evaluated in the future.

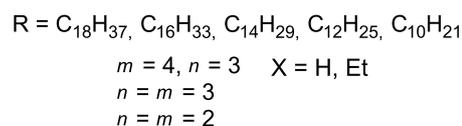
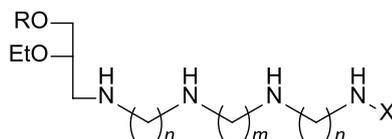
**Keywords:** lipophilic polyamines, lipids, alkyl glycerolipids, oxiranes

**For citation:** Eshtukova-Shcheglova E.A., Perevoshchikova K.A., Eshtukov-Shcheglov A.V., Cheshkov D.A., Maslov M.A. Amination of epoxides as a convenient approach for lipophilic polyamines synthesis. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):323–334 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-323-334>

## ВВЕДЕНИЕ

Природные полиамины (ПА) – спермин, спермидин и путресцин – играют важную роль в гомеостазе и пролиферации эукариотических клеток, а их уровень в опухолевых клетках выше по сравнению с нормальными [1]. Алкилированные производные природных и синтетических ПА способны снижать внутриклеточное содержание природных ПА и блокировать рост раковых клеток за счет встраивания в механизмы биосинтеза ПА [1–4]. Конъюгирование ПА с противоопухолевыми агентами приводит к усилению как терапевтического эффекта, так и селективности действия последних, за счет задействования системы транспорта ПА раковых клеток, которые нуждаются в ПА для быстрой пролиферации [5–9].

Известно, что положительно заряженные производные алкильных глицеролипидов являются перспективными противоопухолевыми агентами, которые ингибируют рост раковых клеток в зависимости от строения катионного домена [10, 11]. Ранее для поиска потенциальных противоопухолевых агентов нами был осуществлен синтез несимметричных конъюгатов ПА и алкильных глицеролипидов (рис. 1), который основан на взаимодействии бромпроизводных диглицеридов с региоселективно защищенными 2-нитробензолсульфониламидными производными ПА, последующем этилированием и удалением защитных групп [12]. Наибольшей противоопухолевой активностью обладали диалкилированные липофильные ПА на основе норспермина и триэтилентетрамина, при этом длина алкильного заместителя при С(1) атоме глицерина практически не влияла на способность соединений вызывать гибель раковых клеток.



**Рис. 1.** Структура несимметричных липофильных полиаминов.

**Fig. 1.** Structure of asymmetric lipophilic polyamines.

С целью расширения ряда синтетических производных ПА, обладающих противоопухолевой активностью нами разработан синтез новых конъюгатов норспермина или триэтилентетрамина с глицеролипидами, основанный на раскрытии оксиранов первичными аминами. Образующиеся гидроксисодержащие производные ПА могут дополнительно быть подвергнуты ацилированию или внутримолекулярной циклизации, что приводит к новым липофильным производным ПА.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали коммерческие растворители и реагенты (*ХИММЕД*, Россия; *Компонент-Реактив*, Россия; *Sigma-Aldrich*, США; *Acros-Organics*, США). Перед реакцией дихлорметан (ДХМ) кипятили над  $CaH_2$ , метанол кипятили над магниевой стружкой, тетрагидрофуран (ТГФ) выдерживали над КОН, кипятили над Na в присутствии бензофенона и перегоняли,

диметилформамид (ДМФА) выдерживали над прокаленными молекулярными ситами 4 Å.

Ход реакции контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах Silica gel 60 F<sub>254</sub> (Merck, Германия). Визуализацию пятен осуществляли в ультрафиолетовом свете (254 нм) или в растворе фосфорномолибденовой кислоты с Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с последующим прогреванием. Колоночную хроматографию проводили на силикагеле 0.040–0.063 мм Kieselgel 60 (Merck, Германия).

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-COSY, <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HSQC и <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HMBC регистрировали на импульсных Фурье-спектрометрах DPX-300 и Avance II 600 (Bruker, Германия) в CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD или D<sub>2</sub>O. Химические сдвиги (δ) указаны в миллионных долях по отношению к пику остаточного протона растворителя, константы спин-спинового взаимодействия (*J*) – в Гц. Масс-спектры регистрировали на масс-спектрометре ионциклотронного резонанса с Фурье преобразованием (FT-ICR) Apex Ultra 7T (Bruker, Германия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтетический подход к получению липофильных ПА включает несколько ключевых стадий: получение алкилглицидилового эфира, раскрытие оксиранового кольца аминами и модификацию гидроксильной группы при С(2) атоме глицерина. С целью апробации данного подхода первоначально была проведена его постадийная оптимизация с использованием *N,N'*-диаминооктана – структурного аналога синтетического ПА триэтилеттетрамина (Схема 1).

Синтез гексадецилглицидилового эфира (3) был осуществлен несколькими способами, исходя из *rac*-глицидола (1) или *rac*-эпихлоргидрина (2). Так, *rac*-глицидол (1) обрабатывали гидридом натрия и затем вводили во взаимодействие с гексадецилбромидом, получая соединение 3 с выходом 46% (см. таблицу).

С целью увеличения выхода соединения 3 проводили оптимизацию его синтеза, используя

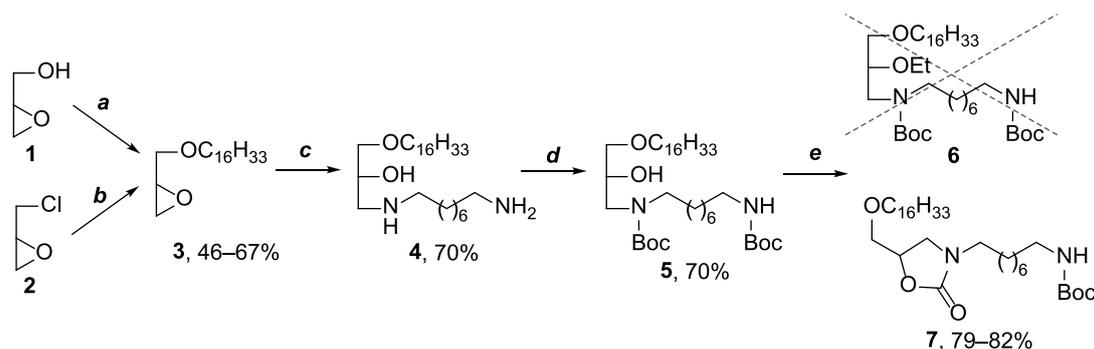


Схема 1. Синтетический подход к получению липофильных полиаминов.

**Реагенты и условия:** *a* – NaH, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br, ДМФА, 24 °С; *b* – C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH, NaOH или NaH, гексан, 60 °С; *c* – NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>, Ca(OTf)<sub>2</sub>, MeCN, 24 °С, *d* – Boc<sub>2</sub>O, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °С или Boc<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, 24 °С; *e* – EtBr, Na/ДМСО, бензол, 24 °С или EtBr, NaH, ТГФ, 65 °С.

**Scheme 1.** Synthetic approach to obtaining lipophilic polyamines.

**Reagents and conditions:** *a* – NaH, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br, DMF, 24 °С; *b* – C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH, NaOH or NaH, hexane, 60 °С; *c* – NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>NH<sub>2</sub>, Ca(OTf)<sub>2</sub>, MeCN, 24 °С, *d* – Boc<sub>2</sub>O, Et<sub>3</sub>N, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 24 °С or Boc<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeOH, 24 °С; *e* – EtBr, Na/dimethyl sulfoxide (DMSO), benzene, 24 °С or EtBr, NaH, THF, 65 °С.

Таблица. Параметры синтеза гексадецилглицидилового эфира

Table. Synthesis parameters of hexadecylglycidyl ether

Обозначение условий Terms	Исходные агенты Reagents	Условия Conditions	Выход, % Yield, %
<i>a</i>	<i>rac</i> -глицидол (1), C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Br <i>rac</i> -glycidol (1), C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> Br	NaH, ДМФА, 24 °С NaH, DMF, 24 °С	46
<i>b</i>	<i>rac</i> -эпихлоргидрин (2), C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH <i>rac</i> -epichlorohydrin (2), C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> OH	NaH, гексан, 60 °С NaH, hexane, 60 °С	52
		NaOH, гексан, 60 °С NaOH, hexane, 60 °С	67
		NaOH, ДМФА, 60 °С NaOH, DMF, 60 °С	7
		NaOH, 60 °С NaOH, 60 °С	59

в качестве исходного соединения *rac*-эпихлоргидрин (2) (см. таблицу). Гексадеканол переводили в алкоголят действием гидроксида или гидрида натрия, который затем обрабатывали *rac*-эпихлоргидрином (2). Наибольший выход соединения 3 (67%) достигался при проведении реакции в гексане с использованием гидроксида натрия, а замена растворителя на ДМФА приводила к снижению выхода до 7%. Конденсация *rac*-эпихлоргидрина (2) и гексадеканола в отсутствие растворителя протекала с выходом 59%. Замена гидроксида натрия на гидрид давала соединение 3 с выходом 52%.

Некаталитическое раскрытие оксиранов аминами с образованием β-аминоспиртов характеризуется низкой скоростью реакции и невысокой региоселективностью [13]. Универсальным подходом в аминоллизе эпоксидов является использование в качестве катализаторов солей металлов, которые

повышают электрофильность эпоксидов за счет координации с атомами металлов [13]. Использование дешевого и простого в получении трифторметансульфоната (трифлата) кальция позволяет проводить региоселективное раскрытие эпоксидов [14]. Оксиранный цикл соединения 3 раскрывали действием *N,N'*-диаминооктана в присутствии (0.5 экв.) трифлата кальция в ацетонитриле, что приводило к образованию аминоспирта 4 с выходом 70%. Региоселективность реакции (раскрытие оксиранового цикла по С(1) положению глицерина) подтверждалась данными двумерной гетероядерной  $\{^1\text{H}, ^{13}\text{C}\}$  спектроскопией ЯМР (рис. 2а) по наличию кросс-пиков, соответствующих одновременному взаимодействию протонов  $\text{CH}_2\text{O}$ - и  $\text{CH}$ -групп глицерина (А и В) и метиленовых протонов (С)  $\text{NHCH}_2$ -группы диамина с углеродом  $\text{CH}_2\text{NH}$ -группы глицеринового скелета.

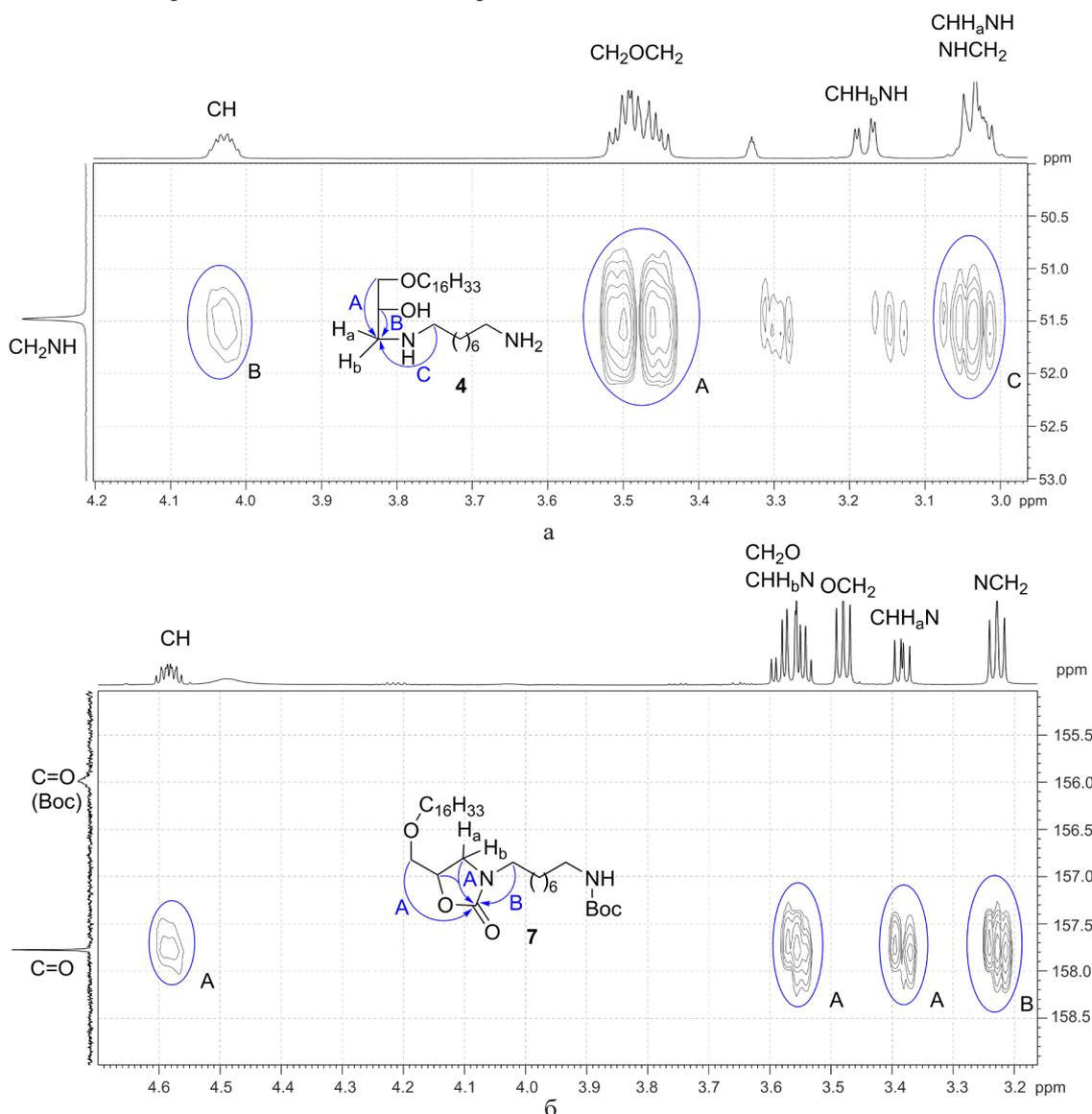


Рис. 2. (а) Фрагмент спектра  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC соединения 4, (б) фрагмент спектра  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC соединения 7.  
 Fig. 2. (a) Fragment of the  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  HMBC spectrum of compound 4, (b) fragment of the  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$  HMBC spectrum of compound 7.

Для дальнейшего введения алкильного заместителя по ОН-группе при С(2) атоме глицириново-го остова была проведена защита аминогрупп. Для этого соединение **4** обрабатывали ди-*трет*-бутил-дикарбонатом в присутствии триэтиламина или карбоната кальция, получая соединения **5** с выходом 78%. Для этилирования гидроксильной группы при С(2) атоме глицерина соединение **5** переводили в алкоголят действием гидроксида натрия и обрабатывали этилбромидом, ожидая получить соединение **6**. Однако после выделения продукта реакции в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  не были обнаружены сигналы протонов этильной группы, а сигнал протона при С(2) атоме глицерина сместился в слабое поле ( $\delta$  4.55–4.62 м.д.). В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в области слабого поля помимо сигнала карбонильного углерода Вос-группы появился дополнительный сигнал с химическим сдвигом 157.67 м.д. Анализ спектров гетероядерной корреляции  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -НМВС (рис. 2б) указал на наличие кросс-пиков, характеризующих взаимодействие этого карбонильного атома углерода как со всеми протонами глицириново-го остова (А), так и с протонами  $\text{CH}_2\text{N}$ -группы диамина (В), при этом корреляции с карбонильным углеродом Вос-защиты отсутствуют.

Опираясь на совокупность данных спектроскопии ЯМР нами было сделано предположение, что соединение **5** в присутствии сильного основания подвергается внутримолекулярной циклизации по механизму переэтерификации с образованием соединения **7**, содержащего оксазолидиновый цикл, что впоследствии было подтверждено литературными данными [15] и данными масс-спектрометрии высокого разрешения.

Основываясь на модельном синтезе нами реализован подход к получению липофильных ПА, содержащих при С(2) атоме глицерина свободные гидроксильные группы (**10а** и **10б**) или ацильный заместитель (**13**), а также производного (**15**) с оксазолидиновым циклом (Схема 2). Для раскрытия эпоксида **3** использовали 3-х кратный избыток Вос-защищенных производных норспермина **8а** и триэтилтетрамина **8б**, полученных ранее [16]. Реакцию проводили в присутствии трифлата кальция в ацетонитриле при 85 °С. Соединения **9а** и **9б** были выделены колоночной хроматографией с выходами 70% и 86% соответственно. Удаление Вос-защитных групп соединения **9а** и **9б** действием 4Н раствора НСl в диоксане приводило к образованию липофильных ПА **10а** и **10б**

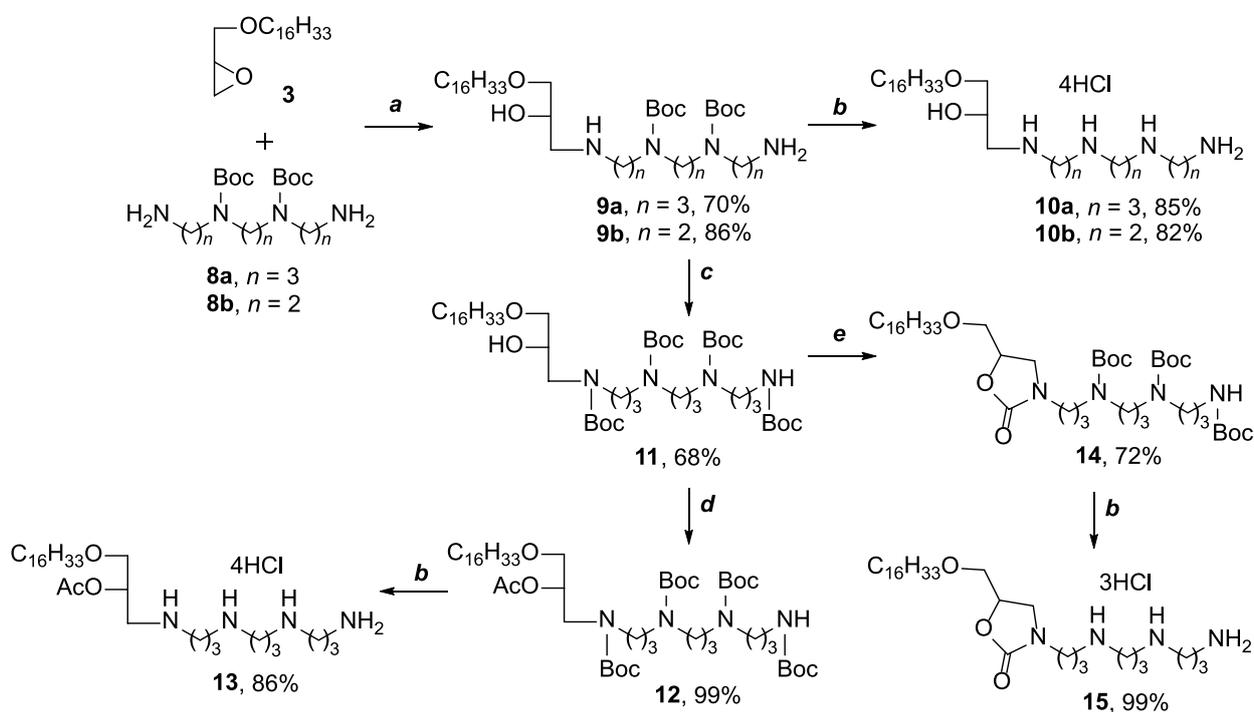


Схема 2. Синтетический подход к получению липофильных полиаминов.

Реагенты и условия: **a** –  $\text{Ca}(\text{OTf})_2$ , MeCN, 85 °С; **b** – HCl-диоксан,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °С; **c** –  $\text{Boc}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeOH, 24 °С; **d** –  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 4-диметиламинопиридин (DMAP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °С; **e** – NaH, ТГФ, 65 °С.

Scheme 2. Synthetic approach to obtaining lipophilic polyamines.

Reagents and conditions: **a** –  $\text{Ca}(\text{OTf})_2$ , MeCN, 85 °С; **b** – HCl-dioxane,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °С; **c** –  $\text{Boc}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeOH, 24 °С; **d** –  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 4-dimethylaminopyridine (DMAP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 24 °С; **e** – NaH, THF, 65 °С.

со свободной гидроксильной группой по С(2) атому глицеринового остова.

Для модификации гидрофобного домена липофильного норспермина **9a** первичные и вторичные аминогруппы ПА блокировали Вос-защитой в основных условиях, получая соединение **11** с выходом 68%. Дальнейшее введение ацетильной группы достигалось обработкой соединения **11** смесью 4-диметиламинопиридина и уксусного ангидрида с количественным выходом, а последующее деблокирование аминогрупп соединения **12** приводило к липофильному ПА **13**. Обработка производного норспермина **11** гидридом натрия в тетрагидрофуране, давало соединение **14** с выходом 72%, а удаление Вос-групп позволило получить ПА **15** с оксоазолидиновым циклом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данном исследовании нами разработан подход к синтезу новых липофильных производных норспермина и триэтилететрамина, основанный на раскрытии оксиранов полиаминами. В ходе модельного взаимодействия с *N,N'*-диаминооктаном показано, что раскрытие оксиранового кольца происходит региоселективно по С(1) атому глицеринового остова. Были получены липофильные ПА, содержащие гидроксильную или ацетильную группу при С(2) атоме глицерина, а также производное с оксоазолидиновым циклом, для которых в дальнейшем будет изучена противовоспалительная активность.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Получение соединений

#### *rac*-Гексадецилглицидиловый эфир (**3**)

А) К охлажденному до 4 °С раствору *rac*-глицидола (**1**) (0.112 мл, 1.675 ммоль) в 10 мл безводного ДМФА внесли порциями 73 мг (1.843 ммоль) NaN (60% дисперсия в минеральном масле) и перемешивали 20 мин. Затем добавили C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>Br (0.665 мл, 2.178 ммоль) и каталитическое количество ТВАI и перемешивали 20 ч. Реакционную смесь разбавили водой (20 мл), экстрагировали Et<sub>2</sub>O (4 × 15 мл), органический слой промывали насыщенным водным раствором NaCl (4 × 10 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой петролейный эфир – EtOAc (25:1). Получили 160 мг (46%) соединения **3**.

Б) К раствору C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH (849 мг, 3.500 ммоль) в 15 мл гексана при активном перемешивании

добавили безводный NaOH (174 мг, 4.355 ммоль), ТВАI (112 мг, 0.350 ммоль) и перемешивали 15 мин при 4 °С. Затем по каплям добавили раствор *rac*-эпихлоргидрина (**2**) (0.341 мл, 4.355 ммоль) в 5 мл гексана. Реакционную смесь перемешивали 16 ч при 60 °С. Осадок отфильтровали, органический растворитель удалили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой петролейный эфир – EtOAc (25:1). Получили 673 мг (67%) соединения **3**.

В) К охлажденному до 4 °С раствору C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH (0.406 г, 1.675 ммоль) в 10 мл гексана при активном перемешивании внесли порциями 80 мг (2.010 ммоль) NaN (60% дисперсия в минеральном масле) и перемешивали 15 мин. Затем при интенсивном перемешивании добавили каталитическое количество ТВАI и раствор *rac*-эпихлоргидрина (**2**) (0.196 мл, 2.513 ммоль) в 5 мл гексана. Реакционную смесь перемешивали 16 ч при 60 °С, охладили, разбавили водой (25 мл), экстрагировали ДХМ (4 × 20 мл), органический слой промыли водой (4 × 20 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой петролейный эфир – EtOAc (25:1). Получили 260 мг (52%) соединения **3**.

Д) К расплавленному при 55 °С C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>OH (3.0 г, 12.37 ммоль) добавили каталитическое количество ТВАBr, нагрели реакционную смесь до 70 °С, добавили NaOH (742 мг, 18.56 ммоль) и перемешивали в течение 20 мин. Затем в реакционную смесь внесли *rac*-эпихлоргидрин (**2**) (1.9 мл, 24.75 ммоль) и перемешивали 12 ч при 70 °С. Реакционную смесь охладили, разбавили водой (25 мл), экстрагировали ДХМ (4 × 30 мл), органический слой промывали водой (4 × 25 мл), сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, фильтровали, упаривали. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой петролейный эфир – EtOAc (25:1). Получили 2.17 г (59%) продукта **3**.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.86 (т, *J* = 6.7 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.24 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.27–1.65 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.54–2.80 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>OCH), 3.04–3.17 (м, 1 H, CH), 3.29–3.70 (м, 4 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.26, 22.83, 29.50, 29.61, 29.73, 29.74, 29.80, 29.83, 32.06, 44.47, 51.04, 71.58, 71.86.

#### *N*-(*rac*-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)-1,8-диаминооктан (**4**)

К раствору соединения **3** (150 мг, 0.5059 ммоль) в 5 мл MeCN добавили *N,N'*-диаминооктан (218 мг, 1.520 ммоль) и Ca(OTf)<sub>2</sub> (142 мг, 0.2529 ммоль) и перемешивали 2 ч при 24 °С. Растворители удалили в вакууме, остаток

хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой ДХМ – MeOH – 25% водн. NH<sub>3</sub> (3:1:0.1). Получили 156 мг (70%) соединения **4**.

<sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CD<sub>3</sub>OD) δ 0.90 (т, J = 7.0 Гц, 3 Н CH<sub>3</sub>), 1.28 (уш. с, 26 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.39 (уш. с, 8 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.53–1.61 (м, 2 Н, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.62–1.73 (м, 4 Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.89–2.93 (м, 2 Н, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.98–3.20 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>), 3.41–3.51 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.98–4.04 (м, 1 Н, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, MeOH-d<sub>4</sub>) δ 14.61, 23.80, 26.87, 27.14, 27.18, 27.29, 28.34, 29.81, 30.59, 30.64, 30.69, 30.86, 30.90, 33.13, 40.63, 48.97, 51.48, 66.87, 72.64, 73.74. Масс-спектр FT-ICR m/z: [M+H]<sup>+</sup> рассчитано для C<sub>27</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 442.458, найдено 443.457.

**N<sup>1</sup>-(rac-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)-N<sup>1,8</sup>-бис(трет-бутоксикарбонил)-1,8-диаминооктан (5)**

К охлажденному до 4 °С раствору соединения **4** (36 мг, 0.0813 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (45 мг, 0.325 ммоль) в 4 мл MeOH добавили по каплям раствор Boc<sub>2</sub>O (53 мг, 0.244 ммоль) в 1 мл MeOH и перемешивали 10 ч при 20 °С. Осадок отфильтровали, органический растворитель удалили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой толуол – метилэтилкетон (МЭК) (7:1). Получили 36 мг (70%) соединения **5**.

<sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88 (т, J = 7.0 Гц, 3 Н, CH<sub>3</sub>), 1.26 (уш. с, 26 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (уш. с, 8 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.44–1.47 (м, 20 Н, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.49–1.54 (м, 2 Н, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.54–1.59 (м, 2 Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.06–3.13 (м, 2 Н, NHCH<sub>2</sub>), 3.17–3.33 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.33–3.47 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.88–3.93 (м, 1 Н, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) 14.18, 22.81, 26.32, 26.90, 26.91, 28.61, 29.40, 29.44, 29.76, 29.77, 29.79, 29.81, 29.82, 29.83, 29.84, 30.26, 70.78, 71.82, 72.81, 79.15, 80.01, 156.15.

**rac-N-[(8-трет-бутоксикарбониламино)октил]-5-(гексадецилоксиметил)-оксазолидин-2-он (7)**

К охлажденному до 4 °С раствору соединения **5** (25 мг, 0.0381 ммоль) в 10 мл безводного ТГФ внесли NaN (3 мг, 0.0762 ммоль, 60% дисперсия в минеральном масле) и перемешивали 7 ч, постепенно нагревая смесь до 65 °С. Через 5 ч органический растворитель удалили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой толуол – МЭК (7:1). Получили 18 мг (82%) соединения **7**.

<sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88 (т, J = 7.1 Гц, 3 Н, CH<sub>3</sub>), 1.22–1.33 (м, 34 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>), 1.40–1.48 (м, 11 Н, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>),

1.50–1.58 (м, 4 Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.06–3.12 (м, 2 Н, NHCH<sub>2</sub>), 3.21–3.40 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>), 3.46–3.60 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 4.55–4.62 (м, 1 Н, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.07, 22.65, 26.01, 26.45, 26.67, 27.22, 28.41, 29.09, 29.13, 29.33, 29.43, 29.59, 29.67, 31.89, 40.55, 44.00, 46.61, 71.09, 71.68, 72.12, 78.97, 155.86, 157.67. Масс-спектр FT-ICR m/z: 569.488 [M+H]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>33</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 569.489.

**Общая методика получения соединений 9a и 9b**

К раствору соединения **3** (0.1673 ммоль) в 5 мл MeCN добавили соединение **8a** или **8b** (0.5019 ммоль) и Ca(OTf)<sub>2</sub> (0.0836 ммоль) и перемешивали 7 ч при 85 °С. Осадок отфильтровали, органический растворитель удалили в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой ДХМ – MeOH – 25% водн. NH<sub>3</sub> (5:1:0.1).

**N<sup>4</sup>,N<sup>8</sup>-бис(трет-бутоксикарбонил)-1-[N-(rac-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)амино]-11-амино-4,8-диазаундекан (9a)**

Выход 80 мг (70%). <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>–CD<sub>3</sub>OD (3:1)) δ 0.84 (т, J = 6.6 Гц, 3 Н, CH<sub>3</sub>), 1.22 (уш. с, 26 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.41 (уш. с, 18 Н, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.47–1.57 (м, 2 Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58–1.79 (м, 6 Н, 3 NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 2.58–2.75 (м, 6 Н, CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.15 (м, 8 Н, 2 CH<sub>2</sub>NBocCH<sub>2</sub>), 3.19–3.30 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.77–3.91 (м, 1 Н, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>–CD<sub>3</sub>OD (3:1)) δ 14.06, 22.63, 26.06, 28.42, 28.97–30.22, 31.87, 39.15, 44.81, 46.77, 52.21, 68.64, 71.66, 73.43, 79.43, 155.59. Масс-спектр FT-ICR m/z: 687.606 [M+H]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>38</sub>H<sub>79</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 687.6060; 721.599 [M+Cl]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>38</sub>H<sub>79</sub>ClN<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 721.561.

**N<sup>3</sup>,N<sup>6</sup>-бис(трет-бутоксикарбонил)-1-[N-(rac-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)амино]-8-амино-3,6-диазаоктан (9b)**

Выход 93 мг (86%). <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>–CD<sub>3</sub>OD (3:1)) δ 0.86 (т, J = 6.6 Гц, 3 Н, CH<sub>3</sub>), 1.23 (уш. с, 26 Н, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44 (уш. с, 18 Н, 2 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.43–1.49 (м, 2 Н, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.56–2.89 (м, 6 Н, CH<sub>2</sub>NHCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.18–3.36 (м, 8 Н, 2 CH<sub>2</sub>NBocCH<sub>2</sub>), 3.36–3.48 (м, 4 Н, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.76–3.89 (м, 1 Н, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>–CD<sub>3</sub>OD (3:1)) δ 14.13, 22.69, 26.10, 28.47, 29.23–29.96, 31.93, 40.72, 45.81, 48.09, 51.96, 68.83, 71.72, 73.32, 79.86, 155.70. Масс-спектр FT-ICR m/z: 645.560 [M+H]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>35</sub>H<sub>73</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> 645.553.

***N*<sup>4</sup>,*N*<sup>8</sup>-бис(*трет*-бутоксикарбонил)-1-[*N*-(*рас*-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)амино]-11-(*трет*-бутоксикарбонил)амино-4,8-диазаундекан (11)**

К охлажденному до 4 °С раствору соединения **7a** (44 мг, 0.0636 ммоль) и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (35 мг, 0.254 ммоль) в 4 мл MeOH добавили по каплям раствор Вос<sub>2</sub>O (42 мг, 0.1908 ммоль) в 1 мл MeOH и перемешивали 10 ч при 20 °С. Органический растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой толуол – МЭК (5:1). Получили 24 мг (68%) соединения **11**.

<sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.85 (т, *J* = 6.9 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.36–1.48 (м, 36 H, 4 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.48–1.49 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58–1.69 (м, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.69–1.82 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.00–3.19 (м, 8 H, 3 NCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>NH), 3.19–3.38 (м, 10 H, 3 NCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.83–3.97 (м, 1 H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.13, 22.69, 26.11, 28.44, 28.97–30.32, 31.91, 37.34, 44.78, 46.91, 51.02, 70.46, 71.64, 72.60, 79.69, 155.36, 156.03.

***N*<sup>4</sup>,*N*<sup>8</sup>-ди(*трет*-бутоксикарбонил)-1-[*N*-(*рас*-3-гексадецилокси-2-ацетоксипроп-1-ил)-*N*-(*трет*-бутоксикарбонил)амино]-11-(*трет*-бутоксикарбонил)амино-4,8-диазаундекан (12)**

К раствору ДМАП (6.3 мг, 0.0518 ммоль) в 1 мл ДХМ добавили As<sub>2</sub>O (7.3 мкл, 0.0777 ммоль) и перемешивали 5 мин. Полученную смесь добавили к раствору соединения **9** (23 мг, 0.0259 ммоль) в 2 мл ДХМ и перемешивали 20 ч. Органический растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой толуол – EtOAc (5:1). Получили 24 мг (99%) соединения **12**.

<sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.87 (т, *J* = 6.9 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.25 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40–1.48 (м, 36 H, 4 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.50–1.57 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61–1.77 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.05 (с, 3 H, C(O)CH<sub>3</sub>), 3.05–3.11 (м, 2 H, CH<sub>2</sub>NH), 3.11–3.54 (м, 18 H, 7 CH<sub>2</sub>N, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 5.15–5.19 (м, 1H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.25, 21.30, 22.82, 26.18, 28.56, 28.60, 29.49, 29.61, 29.69, 29.79, 29.83, 32.06, 44.99, 45.93, 70.15, 71.60, 71.85, 79.73, 155.49, 156.19, 170.56.

***рас*-*N*-(*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>8</sup>-бис(*трет*-бутоксикарбонил)-11-(*трет*-бутоксикарбонил)амино]-4,8-диазаундеканил)-5-(гексадецилоксиметил)оксазолидин-2-он (14)**

К охлажденному до 4 °С раствору соединения **11** (15 мг, 0.0169 ммоль) в 5 мл безводного ТГФ внесли

NaH (1.2 мг, 0.0311 ммоль, 60% дисперсия в минеральном масле) и перемешивали 20 ч, постепенно нагревая до 65 °С. Органический растворитель удалили в вакууме, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюируя системой толуол – МЭК (5:1). Получили 10 мг (72%) соединения **14**. <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88 (т, *J* = 6.9 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40–1.50 (м, 27 H, 3 C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 1.50–1.60 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.60–1.70 (м, 2 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.70–1.85 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.04–3.66 (м, 18 H, 6 NCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 4.51–4.57 (м, 1 H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, CDCl<sub>3</sub>) δ 14.25, 22.82, 26.15, 28.58, 28.60, 28.62, 29.49, 29.60, 29.72, 29.73, 29.77, 29.79, 29.81, 29.82, 29.83, 32.06, 42.12, 44.87, 46.86, 71.19, 72.00, 72.27, 79.78, 79.85, 155.47, 157.91.

**Общая методика удаления трет-бутоксикарбонильных защитных групп**

К раствору соединений **9a**, **9b**, **12**, **14** (0.0291 ммоль) в 2 мл ДХМ добавили 4H HCl в диоксане (1 мл) и перемешивали 1 ч при 24 °С. Органический растворитель удалили в вакууме.

**1-[*N*-(*рас*-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)амино]-11-амино-4,8-диазаундекан тетрагидрохлорид (10a)**

Выход 16 мг (85%). <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 0.97 (т, *J* = 6.9 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59–1.75 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.12–2.38 (м, 6 H, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.11–3.38 (м, 14 H, 6 CH<sub>2</sub>NH, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.51–3.68 (м, 4 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 4.11–4.29 (м, 1 H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 14.11, 22.70, 26.00, 28.47, 29.37, 29.46, 29.54–29.90, 31.94, 37.51, 41.97, 44.74, 46.74, 71.07, 71.86, 72.14, 79.70. Масс-спектр FT-ICR *m/z*: 487.495 [M+H]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>28</sub>H<sub>63</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 487.492.

**1-[*N*-(*рас*-3-гексадецилокси-2-гидроксипроп-1-ил)амино]-8-амино-3,6-диазаоктан тетрагидрохлорид (10b)**

Выход 23 мг (82%). <sup>1</sup>H ЯМР (300 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 0.88 (т, *J* = 6.9 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.23 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.52–1.67 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.10–3.73 (м, 14 H, 6 CH<sub>2</sub>NH, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.36–3.48 (м, 4 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.76–3.89 (м, 1 H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (75 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 14.11, 22.70, 26.00, 28.47, 29.37, 29.46, 29.54–29.90, 31.94, 37.51, 41.97, 44.74, 46.74, 71.07, 71.86, 72.14, 79.70. Масс-спектр FT-ICR *m/z*: 445.448 [M+H]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>25</sub>H<sub>57</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> 445.447.

**1-[N-(*rac*-3-гексадецилокси-2-ацетоксипроп-1-ил)амино]-11-амино-4,8-диазаундекан тетрагидрохлорид (13).**

Выход 15 мг (86%). <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 0.88 (т, *J* = 6.9 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.26 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.53–1.59 (м, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.10–2.22 (м, 9 H, C(O)CH<sub>3</sub>, NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.09–3.42 (м, 14 H, 6 CH<sub>2</sub>NH, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>), 3.46–3.67 (м, 4 H, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 5.25–5.29 (м, 1 H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 14.58, 23.49, 23.82, 24.81, 24.89, 26.74, 30.21, 30.30, 30.38, 30.52, 30.77, 32.78, 37.63, 41.97, 45.70, 45.72, 45.80, 46.29, 47.18, 72.03, 72.82, 74.58, 160.59. Масс-спектр FT-ICR *m/z*: 529.506 [M+H]<sup>+</sup>, рассчитано для C<sub>30</sub>H<sub>65</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> 529.505.

***rac*-N-[11-(11-амино-4,8-диазаундеканил)]-5-(гексадецилоксиметил)оксоазолидин-2-он тригидрохлорид (15)**

Выход 8 мг (99%). <sup>1</sup>H ЯМР (600 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 0.88 (т, *J* = 6.7 Гц, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.27 (уш. с, 26 H, (CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>CH<sub>3</sub>), 1.53–1.60 (м, 2 H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.97–2.03 (м, 2 H, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.09–2.21 (м, 4 H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.07–3.72 (м, 18 H, 6 CH<sub>2</sub>NH, CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>), 3.78–3.85 (м, 1 H, CH). <sup>13</sup>C ЯМР (151 МГц, D<sub>2</sub>O–CD<sub>3</sub>OD (1:1)) δ 14.58, 23.49, 23.82, 24.81, 24.89, 26.74, 30.21, 30.30, 30.38, 30.52, 30.77, 32.78, 37.63, 41.97, 45.70, 45.72, 45.80, 46.29, 47.18, 72.03, 72.82, 74.58, 160.59. Масс-спектр FT-ICR *m/z*: 529.515 [M–H+H<sub>2</sub>O]<sup>–</sup>, рассчитано для C<sub>29</sub>H<sub>61</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> 529.469.

**Благодарности**

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0706-2020-0019), а также при использовании

оборудования Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА (соглашение № 075-15-2021-689 от 01.09.2021 (уникальный идентификационный номер 2296.61321X0010).

**Acknowledgments**

This study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. 0706-2020-0019), and performed using the equipment of the Shared Science and Training Center for Collective Use of RTU MIREA (agreement No. 075-15-2021-689 dated 01.09.2021 (unique identification number 2296.61321X0010).

**Вклад авторов**

**Е.А. Ештукова-Щеглова** – проведение синтеза, написание текста статьи;

**К.А. Перевощикова** – планирование экспериментов, написание текста статьи, проведения синтеза;

**А.В. Ештук-Щеглов** – регистрация спектров ЯМР и их расшифровка;

**Д.А. Чешков** – регистрация спектров ЯМР и их расшифровка, научное консультирование;

**М.А. Маслов** – руководство выполнения работы, планирование экспериментов, редактирование статьи.

**Authors' contributions**

**Е.А. Eshtukova-Shcheglova** – carrying out the synthesis, writing the text of the article;

**К.А. Perevoshchikova** – design of experiments, writing the text of the article, carrying out the synthesis;

**А.В. Eshtukov-Shcheglov** – NMR spectroscopy studies and data processing;

**Д.А. Cheshkov** – NMR spectroscopy studies and data processing, scientific advice;

**М.А. Maslov** – supervising of works, design of experiments, editing the article.

Авторы статьи заявляют об отсутствии любых потенциальных или фактических конфликтов интересов.

The authors declare no potential or actual conflicts of interest.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES**

1. Casero R.A., Murray Stewart T., Pegg A.E. Polyamine metabolism and cancer: treatments, challenges and opportunities. *Nat. Rev. Cancer*. 2018;18(11):681–695. <https://doi.org/10.1038/s41568-018-0050-3>
2. Khomutov M.A., Mikhura I.V., Kochetkov S.N., et al. C-Methylated Analogs of Spermine and Spermidine: Synthesis and Biological Activity. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2019;45(6):463–487. <https://doi.org/10.1134/S1068162019060207>
3. Goyal L., et al. Phase I study of N(1),N(11)-diethyl-norspermine (DENSPM) in patients with advanced hepatocellular carcinoma. *Cancer Chemother. Pharmacol.* 2013;72(6):1305–1314. <https://doi.org/10.1007/s00280-013-2293-8>

4. Murray-Stewart T.R., Woster P.M., Casero R.A. Targeting polyamine metabolism for cancer therapy and prevention. *Biochem. J.* 2016;473(19):2937–2953. <https://doi.org/10.1042/bcj20160383>

5. Ma J., et al. A Polyamine-Based Dinitro-Naphthalimide Conjugate as Substrates for Polyamine Transporters Preferentially Accumulates in Cancer Cells and Minimizes Side Effects *in vitro* and *in vivo*. *Front. Chem.* 2020;8:106. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00166>

6. Thibault B., et al. F14512, a polyamine-vectorized inhibitor of topoisomerase II, exhibits a marked anti-tumor activity in ovarian cancer. *Cancer Lett.* 2016;370(1):10–18. <https://doi.org/10.1016/j.canlet.2015.09.006>

7. Kazakova O.B., *et al.* Evaluation of Cytotoxicity and  $\alpha$ -Glucosidase Inhibitory Activity of Amide and Polyamino-Derivatives of Lupane Triterpenoids. *Molecules*. 2020;25(20):4833. <https://doi.org/10.3390/molecules25204833>

8. Hodon J., *et al.* Design and synthesis of pentacyclic triterpene conjugates and their use in medicinal research. *Eur. J. Med. Chem.* 2019;182:111653. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.111653>

9. Mohamad Reza Nazifi S., *et al.* Structure–activity relationship of polyamine conjugates for uptake via polyamine transport system. *Struct. Chem.* 2019;30(10):175–184. <https://doi.org/10.1007/s11224-018-1175-4>

10. Markova A.A., Plyavnik N.V., Morozova N.G., *et al.* Antitumor phosphate-containing lipids and non-phosphorus alkyl cationic glycerolipids: Chemical structures and perspectives of drug development. *Russ. Chem. Bull.* 2014;63(5):1081–1087. <https://doi.org/10.1007/s11172-014-0552-4>

11. Varlamova E.A., Isagulieva A.K., Morozova N.G., *et al.* Non-Phosphorus Lipids As New Antitumor Drug Prototypes. *Russ. J. Bioorg. Chem.* 2021;47(5):965–979. <https://doi.org/10.1134/S1068162021050356>

12. Perevoshchikova K.A., Nichugovskiy A.I., Isagulieva A.K., *et al.* Synthesis of novel lipophilic tetraamines with cytotoxic activity. *Mendeleev Commun.* 2019;29(6):616–618. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.11.003>

13. Saddique F.A., Zahoor A.F., Faiz S., *et al.* Recent trends in ring opening of epoxides by amines as nucleophiles. *Synth. Commun.* 2016;46(10):831–868. <https://doi.org/10.1080/00397911.2016.1170148>

14. Cepanec I., Litvic M., Mikuldas H., *et al.* Calcium trifluoromethanesulfonate catalysed aminolysis of epoxides. *Tetrahedron*. 2003;59(14):2435–2439. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00292-8](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00292-8)

15. Ishigami K., Katsuta R., Shibata C., *et al.* Synthesis and structure revision of tyroscherin, and bioactivities of its stereoisomers against IGF-1-dependent tumor cells. *Tetrahedron*. 2009;65(18):3629–3638. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.03.003>

16. Petukhov I.A., Maslov M.A., Morozova N.G., *et al.* Synthesis of polycationic lipids based on cholesterol and spermine. *Russ. Chem. Bull.* 2010;59(1):260–268. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0071-x>

#### Об авторах:

**Ештукова-Щеглова Елизавета Александровна**, аспирант кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: shchegs.ea@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-3729-4466>

**Перевощикова Ксения Андреевна**, стажер-исследователь кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: perevoshchikova@mirea.ru. Scopus Author ID 57189095507, <https://orcid.org/0000-0001-9478-2960>

**Ештуков-Щеглов Артур Владимирович**, младший научный сотрудник, Государственный научный центр РФ, Акционерное общество «Научно-исследовательского институт химии и технологии элементоорганических соединений» (105118, Россия, Москва, ш. Энтузиастов, д. 38). E-mail: nemtcev.94.nmr@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-8975-9958>

**Чешков Дмитрий Александрович**, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Государственный научный центр РФ, Акционерное общество «Научно-исследовательского институт химии и технологии элементоорганических соединений» (105118, Россия, Москва, ш. Энтузиастов, д. 38). E-mail: cheshkov\_d@mail.ru. Scopus Author ID 23481189200, SPIN-код РИНЦ 5722-6745, <https://orcid.org/0000-0002-9024-4353>

**Маслов Михаил Александрович**, д.х.н., директор Института тонких химических технологий, профессор кафедры химии и технологии биологически активных соединений, медицинской и органической химии им. Н.А. Преображенского Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: mamaslov@mail.ru. ResearcherID A-3011-2012, Scopus Author ID 7003427092, SPIN-код РИНЦ 6451-6580, <https://orcid.org/0000-0002-5372-1325>

#### About the authors:

**Elizaveta A. Eshtukova-Shcheglova**, Postgraduate Student, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: shchegs.ea@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-3729-4466>

**Ksenia A. Perevoshchikova**, Trainee Researcher, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: perevocshikova@mirea.ru. Scopus Author ID 57189095507, <https://orcid.org/0000-0001-9478-2960>

**Artur V. Eshtukov-Shcheglov**, Junior Researcher, State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov sh., Moscow, 105118, Russia). E-mail: nemtcev.94.nmr@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0002-8975-9958>

**Dmitriy A. Cheshkov**, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (38, Entuziastov sh., Moscow, 105118, Russia). E-mail: cheshkov\_d@mail.ru. Scopus Author ID 23481189200, RSCI SPIN-code 5722-6745, <https://orcid.org/0000-0002-9024-4353>

**Mikhail A. Maslov**, Dr. Sci. (Chem.), Director of the Institute of Fine Chemical Technologies, Professor, N.A. Preobrazhensky Department of Chemistry and Technology of Biologically Active Compounds, Medicinal and Organic Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: mamaslov@mail.ru. ResearcherID A-3011-2012, Scopus Author ID 7003427092, RSCI SPIN-code 6451-6580, <https://orcid.org/0000-0002-5372-1325>

*Поступила: 17.02.2022; получена после доработки: 15.04.2022; принята к опубликованию: 07.07.2022.  
The article was submitted: February 17, 2022; approved after reviewing: April 15, 2022; accepted for publication: July 07, 2022.*

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ  
И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICINAL COMPOUNDS  
AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-335-345>



УДК 615.28

RESEARCH ARTICLE

## Antibacterial activity of green fabricated silver-doped titanates

Anh C. Ha<sup>1,2,✉</sup>, Tri Nguyen<sup>3,4</sup>, Phung A. Nguyen<sup>3</sup>, Van M. Nguyen<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Vietnam National University Ho Chi Minh City, Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>2</sup>Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT), 268 Ly Thuong Kiet Street, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>3</sup>Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology, 01A TL29 Street, Thanh Loc Ward, District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam

<sup>4</sup>Ho Chi Minh City Open University, 97 Vo Van Tan Street, District 3, Ho Chi Minh City, Vietnam

✉ Corresponding author, e-mail: [hcanh@hcmut.edu.vn](mailto:hcanh@hcmut.edu.vn)

### Abstract

**Objectives.** The study aimed to synthesize the multifunctional materials silver-added titanates via reduction of sol-gel fabricating titanates ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$ ) with *Jasminium subtriplinerne* Blume leaf extract.

**Methods.** The physicochemical characteristics of the obtained materials were determined by X-ray diffraction, energy dispersive X-Ray spectroscopy, Raman spectroscopy, Brunauer–Emmett–Teller specific surface area, scanning electron microscopy, and UV–Vis absorption spectroscopy.

**Results.** The results demonstrated good dispersion of silver on the surface of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  to create photocatalysts with two light-absorbing regions. The obtained materials were applied as antibacterial agents in polluted water. The  $\text{Ag–Fe}_2\text{TiO}_5$  ( $\text{Ag–FTO}$ ) samples showed better properties and antibacterial activity than  $\text{Ag–NiTiO}_3$  ( $\text{Ag–NTO}$ ) due to the better dispersion of silver nanoparticles on the FTO surface. Besides, the antibacterial results exhibit increased inhibiting activity against gram-negative (–) bacteria as compared with gram-positive (+) bacteria.

**Conclusions.** Nanomaterials  $Fe_2TiO_5$  and  $NiTiO_3$  added Ag were successfully synthesized. These materials showed excellent inhibition against *Bacillus cereus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella typhi*, and *Staphylococcus aureus*. Additionally, the Ag- $Fe_2TiO_5$  samples showed much better antibacterial activity than the Ag- $NiTiO_3$  sample.

**Keywords:** Iron(III) titanate, nickel titanate, *Jasminum subtriplinerve* Blume leaf, antibacterial activity

**Forcitation:** Ha C.A., Nguyen T., Nguyen P.A., Nguyen V.M. Antibacterial activity of green fabricated silver-doped titanates. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):335–345 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-335-345>

## НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

# Антибактериальная активность биосинтетических титанатов, допированных серебром

А.К. Ха<sup>1,2,✉</sup>, Т. Нгуен<sup>3,4</sup>, П.А. Нгуен<sup>3</sup>, В.М. Нгуен<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Вьетнамский национальный университет Хошимина, Линь Чунг Уорд, Район Тхёк, г. Хошимин, Вьетнам

<sup>2</sup>Химико-технологический факультет, Технологический университет Хошимина, 268 Ли Тхьюнг Кьет ул., г. Хошимин, Вьетнам

<sup>3</sup>Химико-технологический институт, Академия наук Вьетнама, 01А TL29 ул., Тха Лог Вард, Район 12, г. Хошимин, Вьетнам

<sup>4</sup>Открытый Университет Хошимина, 97, Во Ван Тан ул., Район 3, г. Хошимин, Вьетнам

✉ Автор для переписки, e-mail: hcanh@hcmut.edu.vn

### Аннотация

**Цели.** Синтезировать многофункциональные материалы титанаты с добавлением серебра путем восстановления золь-гелевых производных титанатов ( $Fe_2TiO_5$  и  $NiTiO_3$ ) экстрактом листьев *subtriplinerve* Blume жасмина.

**Методы.** Физико-химические характеристики полученных материалов определяли методами рентгеновской дифракции, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, удельной поверхности Брунауэра – Эммета – Теллера, сканирующей электронной микроскопия и абсорбционная спектроскопия в УФ-видимой области.

**Результаты.** Результаты показывают, что серебро имеет хорошую дисперсию на поверхности  $Fe_2TiO_5$  и  $NiTiO_3$  и создает фотокатализаторы с двумя светопоглощающими областями. Полученные материалы применялись в качестве антибактериальных средств в загрязненных водах. Образцы Ag- $Fe_2TiO_5$  (Ag-FTO) показали лучшие свойства и антибактериальную активность, чем Ag- $NiTiO_3$  (Ag-NTO) за счет лучшего диспергирования наночастиц серебра на поверхности FTO. Кроме того, антибактериальные результаты демонстрируют большую ингибирующую активность в отношении грамотрицательных (-) бактерий, чем в отношении грамположительных (+) бактерий.

**Выводы.** Успешно синтезированы наноматериалы  $Fe_2TiO_5$  и  $NiTiO_3$  с добавлением Ag. Полученные составы показали отличное ингибирование в отношении восковой бациллы (*Bacillus cereus*), кишечной палочки (*Escherichia coli*), синегнойной палочки (*Pseudomonas aeruginosa*), сальмонеллы тифи (*Salmonella typhi*) и золотистого стафилококка (*Staphylococcus aureus*). Кроме того, образцы Ag- $Fe_2TiO_5$  показали гораздо лучшую антибактериальную активность, чем образец Ag- $NiTiO_3$ .

**Ключевые слова:** титанат железа(III), титанат никеля, листья *subtriplinerve Blume* жасмина, антибактериальный

**Для цитирования:** Ha C.A., Nguyen T., Nguyen P.A., Nguyen V.M. Antibacterial activity of green fabricated silver-doped titanates. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):335–345 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-335-345>

## INTRODUCTION

The increasing number of industrial production and complex human life activities has seriously affected water quality creating safety concerns. Wastewater contains not only a large number of persistent pollutants but also many dangerous bacteria affecting human health [1, 2]. Therefore, there is an urgent need to overcome these problems, especially in developing countries.

Contemporary treatment methods such as chemical oxidizing agents, chlorination, ultraviolet (UV) radiation, membrane, ozonation, etc., have been considered for water treatment and disinfection purposes [3–5]. Although these methods have demonstrated effectiveness, they also have various disadvantages, such as the creation of toxic byproducts after treatment, high operating costs, and the inability to treat bacteria [3]. The main limitation of catalytic oxidation is the inability to kill bacteria present in wastewater. Semiconductor photocatalytic oxidation is one of the advanced oxidation processes being researched and applied in the wastewater treatment industry.

Although silver (Ag) is well known as a disinfectant against a wide range of bacteria having been widely used in sterilization and bactericidal applications, its practical application is limited due to the ease of oxidation, which can cause aggregation and loss of antimicrobial activity over time. Therefore, Ag requires a supporting substrate to enhance stability of

morphological features and maintain antimicrobial efficacy. Therefore, the research aimed at enhancing the antibacterial ability of photocatalyst materials by modifying them or adding another material with antibacterial properties is required.

The widely used  $TiO_2$  semiconductor catalyst has been commercialized as  $TiO_2$ -P25. However, its practical application is limited by the large bandgap energy (3.2 eV) and high recombination of electron and hole pairs [6, 7]. Therefore, the modification of  $TiO_2$  structure to improve its catalytic efficiency and stability has been receiving much interest from researchers along with the study of new potential semiconductor materials.

Perovskite-like materials possessing suitable properties, such as chemically inert, high mechanical strength, high absorption coefficient, low activation energy, and significant transparency, are being researched and developed for photocatalytic applications [6, 7]. Among them, titanate-based materials have shown their potential with high activity and stability.  $Fe_2TiO_5$  pseudobrookite has received much attention due to its low band gap energy (1.9–2.2 eV), higher energy level minimum conduction band, superior photochemical stability, and low cost, representing a promising photocatalyst product [8–10]. Another titanate,  $NiTiO_3$  perovskite, comprising an n-type semiconductor with an ilmenite-type crystal structure, has attracted considerable attention due to its superior photocatalytic and electro-optical properties and low dielectric constant [11, 12].  $NiTiO_3$  also exhibits an optical absorption

spectrum with band gap energy around 3.0 eV, offering excellent potential for visible light photocatalytic applications [13]. Thus, the Ag-added titanates can be used to create multifunctional composites with excellent photocatalytic antibacterial activity in wastewater. However, there are almost no studies on the addition of Ag to  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  to enhance their antibacterial ability.

In our research, multifunctional Ag-added titanates ( $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$ ) were synthesized by biosynthesis using *Jasminium subtripplinerve Blume* (JS) leaf extract as a reducing agent of  $\text{AgNO}_3$  solution to  $\text{Ag}^0$ , in which  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  are prepared by the sol-gel method. JS is a member of the Oleaceae genera. Compounds such as triterpenoids, oleanolic acid, flavonoids, glucosides, etc. [14–16], which have been identified and reported in its phytochemicals, can be employed as reducing reagents in the process of biosynthesizing silver nanoparticles. The physicochemical properties of the prepared nanoparticles have been investigated. The antibacterial action of prepared nanoparticles was evaluated with the help of bacteria such as gram-negative *Escherichia coli* (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*), and *Salmonella typhi* (*Salmonella*), and gram-positive *Bacillus cereus* (*B. cereus*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), which are typically present in wastewater.

## MATERIALS AND METHODS

Pseudobrookite  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and perovskite  $\text{NiTiO}_3$  were prepared by sol-gel method according to the procedure described in detail in the works [17, 18], respectively. First, 4.04 g of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Merck, Germany) or  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Merck, Germany) and 2.1 g of  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Merck, Germany) were dissolved with 5 mL of  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (99%, Merck, Germany). Next, 3 mL of  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  (99.7%, Merck, Germany) was added drop by drop. The synthetic gel was dried at 60 °C for 24 h and follows by heating at 700 °C for 2 h to obtain a  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  samples.

Ag-doped  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (Ag-FTO) and Ag-doped  $\text{NiTiO}_3$  (Ag-NTO) catalysts were synthesized using JS leaf extract as a reducing agent of  $\text{AgNO}_3$  solution to  $\text{Ag}^0$ . JS leaf was collected from Ho Chi Minh City in Vietnam. After washing and shredding, JS leaf is dried at a temperature of 60 °C for 4 h. Next, 50 g of the JS leaf were mixed with 1000 mL of deionized water and heated to 80 °C for 2 h under stirring. Finally, the JS leaf extract

was filtered and preserved at 4 °C for further experiments. Silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ , > 99.8%, Merck, Germany) was purchased. The optimized conditions for the Ag nanoparticles (AgNPs) synthesis using JS extract as a reducing agent were determined based on our previous publication [16], involving the presence of the light illumination, a synthesis time of 150 min, a volume ratio of  $\text{AgNO}_3$  solution/JS extract of 18:2, a  $\text{AgNO}_3$  concentration of 1.0 mM and a stirring rate of 300 rpm at temperature of 20 °C. To synthesize Ag-FTO and Ag-NTO,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  powders were initially added together in a determined proportion with 1 mM  $\text{AgNO}_3$  precursor. The samples are denoted as  $x\text{Ag-FTO}$  and  $x\text{Ag-NTO}$ , where  $x$  represents the silver content added to titanates.

The physicochemical characteristics were studied including X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), Brunauer–Emmett–Teller adsorption (BET), energy dispersive X-ray (EDX), and UV–Vis absorption spectra techniques. The method of implementation is as detailed in our previous study [19].

The obtained samples have been tested for antibacterial activity against gram-negative *E. coli*, *P. aeruginosa*, and *Salmonella*, and gram-positive *B. cereus* and *S. aureus* by the minimum inhibitory concentration (MIC). These methods have been presented in our previous studies [20].

## RESULTS AND DISCUSSION

The XRD pattern (Fig. 1) of the Ag-FTO samples shows mainly diffraction peaks of the pseudobrookite  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  at  $2\theta = 18.2^\circ, 25.7^\circ, 27.6^\circ, 32.7^\circ, 37.5^\circ, 40.6^\circ, 46.3^\circ, 49.0^\circ, 52.5^\circ, \text{ and } 60.1^\circ$  (JCPDS<sup>1</sup> card No. 41-1432). In addition, a few other characteristic peaks of rutile with low intensity at  $2\theta = 27.3^\circ, 36.1^\circ, \text{ and } 41.5^\circ$  (JCPDS card No. 21-1276) were observed. There was practically no appearance of characteristic peaks of anatase (JCPDS card No. 21-1272). Some silver peaks with low intensity were also observed for Ag-FTO samples at  $2\theta = 37.4^\circ, 39.0^\circ, \text{ and } 41.1^\circ$  (JCPDS card No. 04-0783). Diffraction peaks of  $\text{Ag}^0$  species were observed more clearly in the 1.0Ag-NTO sample, where Ag concentration was loaded up to 1.0 wt %. The phase composition of the Ag-FTO sample completely coincides with that of the pure  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  sample [17], indicating that Ag does not change the phase structure of pseudobrookite. However, the presence of Ag

<sup>1</sup> JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)—International Center for Diffraction Data.

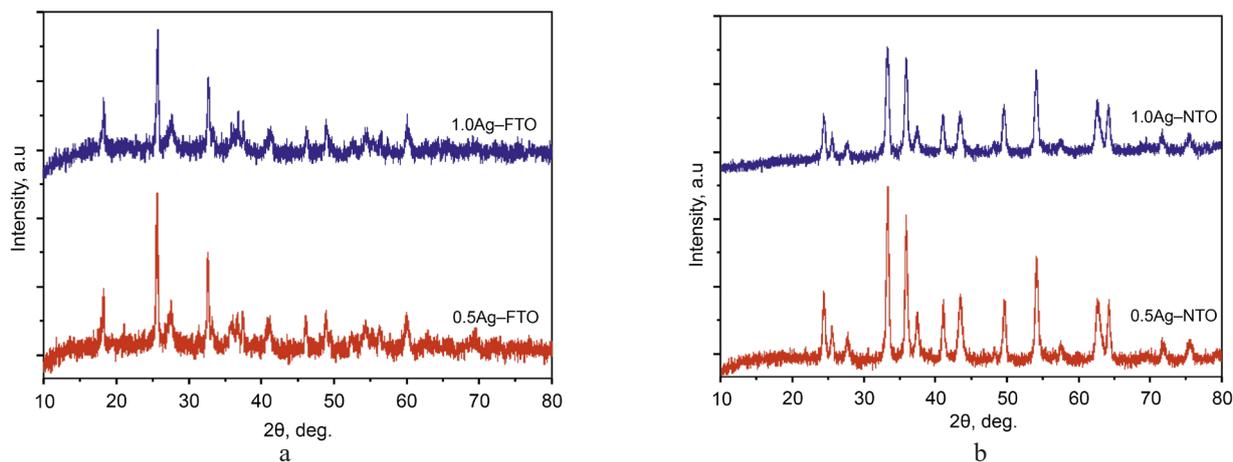
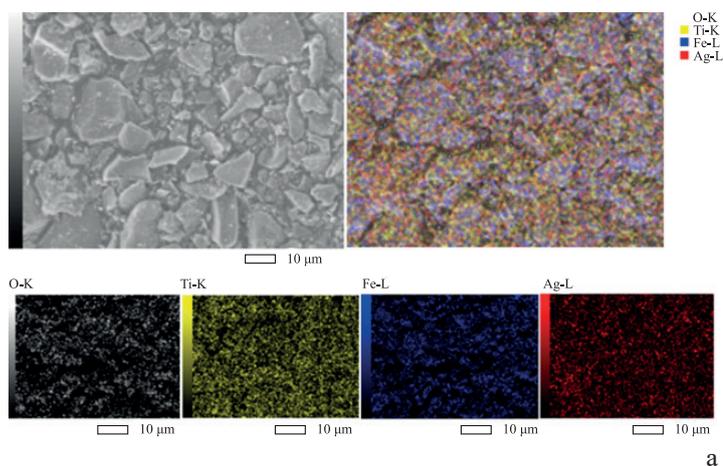


Fig. 1. XRD patterns of Ag-FTO (a) and Ag-NTO (b) catalysts.

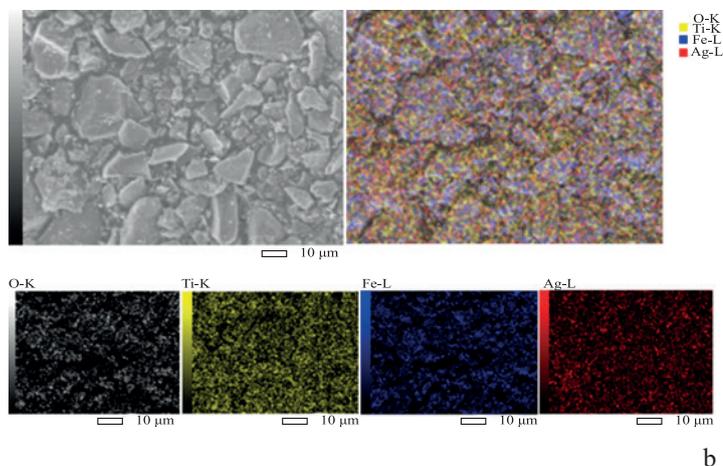
reduced the crystal size of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  from 31.6 nm to 18.6 nm as calculated based on the Scherrer equation. For the Ag-NTO samples, the peaks of  $\text{NiTiO}_3$  were observed at  $2\theta = 23.9^\circ$ ;  $32.8^\circ$ ;  $35.4^\circ$ ;  $53.4^\circ$ ;  $61.9^\circ$ ; and  $63.5^\circ$  (JCPDS 75-3757). The XRD spectra of these samples also demonstrated the presence of anatase crystalline phase at  $2\theta = 25.4^\circ$  and rutile crystalline phase at  $2\theta = 27.6^\circ$ , as well as some characteristic peaks of Ag at  $2\theta = 37.4$ ,

$39.0$ , and  $41.1^\circ$ . The average crystal size of  $\text{NiTiO}_3$  is 17–18 nm, which were approximately the same for the Ag-FTO samples. From the XRD diagram, the crystal size of  $\text{Ag}^0$  is estimated to be a few nm.

The elemental compositions of the 0.5Ag-FTO and 0.5Ag-NTO samples were determined by EDS analysis. EDS images show that both silver-modified samples have a uniform distribution of Ag crystals on the  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  surfaces



a



b

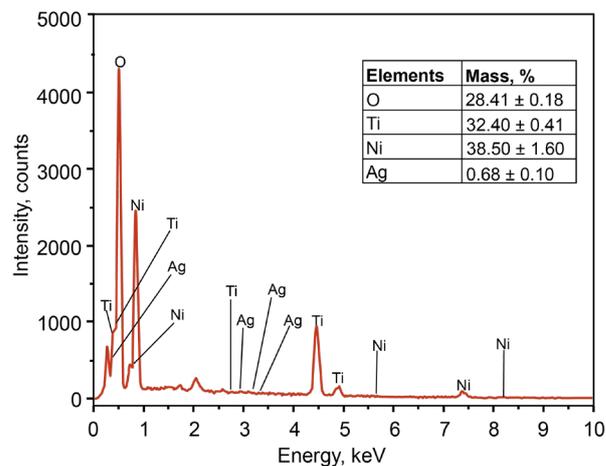
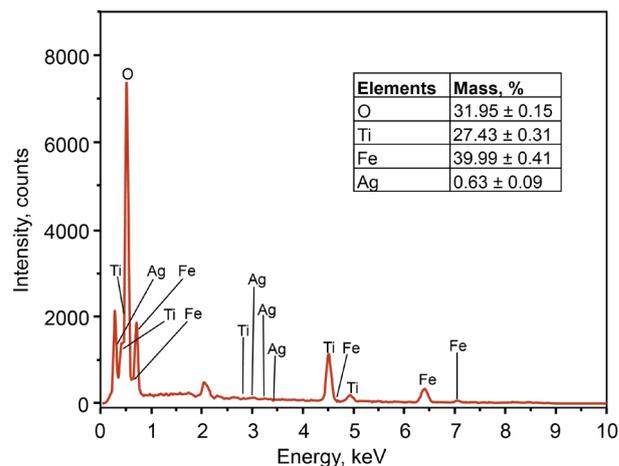


Fig. 2. EDS analysis of 0.5Ag-FTO (a) and 0.5Ag-NTO (b) samples.

(Fig. 2). In which, the Ag distribution is more dominant for 0.1Ag–FTO sample than that of 0.1Ag–NTO sample. Meanwhile, the EDS spectrum of the 0.1Ag–FTO sample shows the characteristic peaks of Fe, Ti, O, and Ag. The mass ratio of these elements corresponds to 39.99:27.43:31.95:0.63, which is nearly equivalent to the theoretical mass ratio of 0.1Ag–FTO (46.43:19.09:33.17:0.50). The EDS spectrum of sample 0.1Ag–NTO also shows characteristic peaks of Ni, Ti, O, and Ag with mass ratios 38.50:32.40:28.41:0.68, respectively. This ratio is also quite close to the theoretical mass ratio of 0.1Ag–NTO (37.78:30.82:30.90:0.50). Comparing 0.1Ag–FTO and 0.1Ag–NTO samples, the 0.1Ag–FTO sample seems to have a more similar experimental mass ratio of elements and theoretical mass ratio than that of 0.1Ag–NTO, demonstrating the higher purity of this sample. In addition, some unassigned peaks on the EDS spectra of both samples were characteristic peaks of the carbon tape material covering the samples. From the EDS and XRD results, it can be concluded that the silver was formed and uniformly dispersed on the surface as well as inside the structure of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$ .

The Raman spectrum of Ag–FTO samples (Fig. 3) shows the appearance of absorption peaks characteristic for  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  structure at  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $199\text{ cm}^{-1}$ ,  $222\text{ cm}^{-1}$ ,  $292\text{ cm}^{-1}$ ,  $327\text{ cm}^{-1}$ ,  $394\text{ cm}^{-1}$ ,  $661\text{ cm}^{-1}$ ,  $787\text{ cm}^{-1}$ , and  $1294\text{ cm}^{-1}$  [21]. Here, the characteristic Ag oscillations at  $199$ ,  $327$ , and  $787\text{ cm}^{-1}$  correspond to the strain vibration in the inner plane of the O–Ti bond, the symmetric stretching vibration of the O–Fe bond, and the symmetrical bending vibrations of the O–Ti bond. Meanwhile, the  $B_{1g}$  oscillations at  $144\text{ cm}^{-1}$ ,  $222\text{ cm}^{-1}$ , and  $661\text{ cm}^{-1}$  are formed by the out-of-plane rotation of the O–Ti bond, bending vibrations

in the plane of the O–Fe bond, and external bending vibrations of the Ti–O bond, respectively. Moreover, the characteristic peaks of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  are not significantly present in the Raman spectrum. Therefore, this result proves that the obtained  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  has high crystallinity with a stable phase structure. Meanwhile, for Ag–NTO samples, the Raman vibrational modes for  $\text{NiTiO}_3$  are located at  $192\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $229\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ),  $246\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $291\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ),  $345\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ),  $394\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $465\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ),  $484\text{ cm}^{-1}$  ( $A_g$ ),  $613\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ), and  $709\text{ cm}^{-1}$  ( $B_g$ ). The characteristic  $A_g$  and  $B_g$  oscillations correspond to the strain vibration in the inner plane of the O–Ti bond, symmetrical bending vibrations of the O–Ti bond, and the symmetric stretching vibration of the O–Ni bond. Since the Raman spectrum shows almost no characteristic oscillations of Ag for both Ag–FTO and Ag–NTO samples, it can be concluded that silver is present in low concentrations and well dispersed on the surface of  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$ .

SEM images (Fig. 4) show that the Ag–FTO and Ag–NTO materials exist in the form of small quasi-spherical particles and large bulk. For both Ag–FTO and Ag–NTO samples, samples containing 0.5% Ag exhibited less agglomeration, smaller clumps, and better dispersion of brightly colored spherical Ag particles. This means that there will be better porosity for bacteria location and conversion.

Figure 5a shows the  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of 0.5Ag–FTO and 0.5Ag–NTO samples. According to the IUPAC nomenclature [22], the shape of the nitrogen isotherm of two samples could be considered to be a type IV isotherm, which is typical for mesoporous materials. Here, the width of the hysteresis loop of the Ag–FTO sample is much higher than that of the Ag–NTO sample, demonstrating the better adsorption

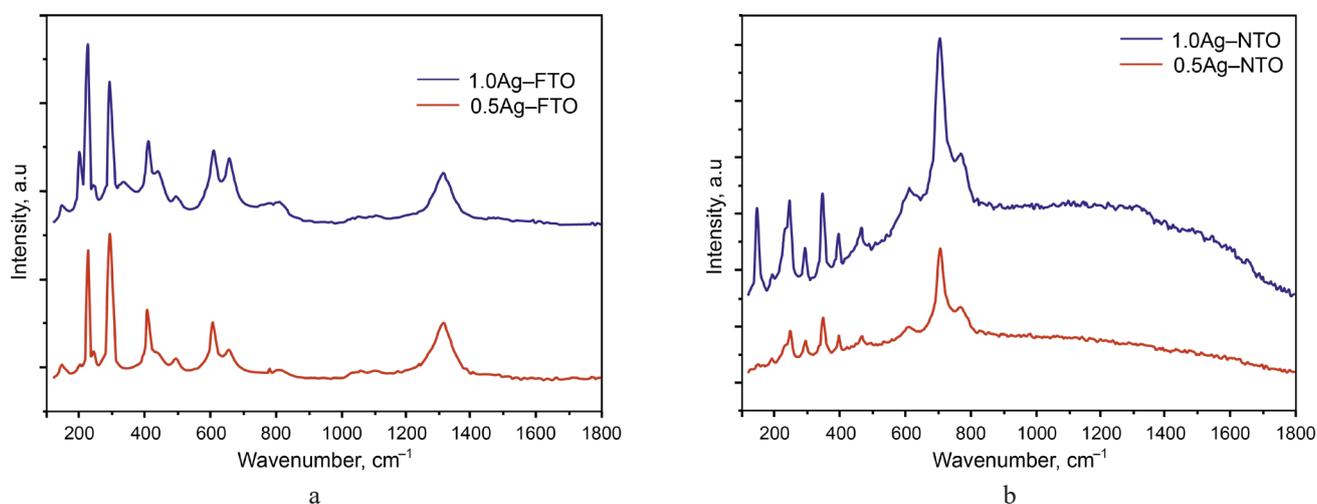


Fig. 3. Raman spectra of Ag–FTO (a) and Ag–NTO (b) catalysts.

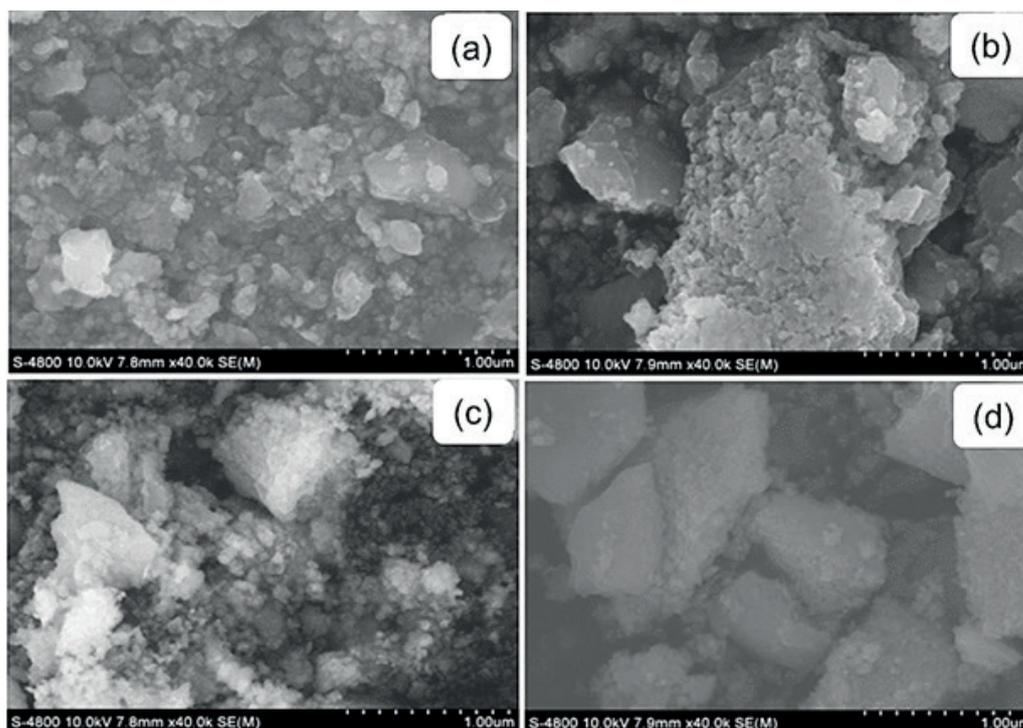


Fig. 4. SEM images of samples: 0.5Ag-FTO (a), 1.0Ag-FTO (b), 0.5Ag-NTO (c), 1.0Ag-NTO (d).

capacity of this material for bacteria. The curve of the pore size distribution of the 0.5Ag-FTO and 0.5Ag-NTO samples according to their diameters additionally allowed the maximum diameter densities of 24.0 Å and 23.4 Å, respectively, to be determined (Fig. 5b). These were used to calculate the BET data for 0.5Ag-FTO and 0.5Ag-NTO samples. For the 0.5Ag-FTO sample, the specific surface area of the examined sample was 20.2 m<sup>2</sup>/g, while the total pore volume was found to be 0.025 cm<sup>3</sup>/g. Meanwhile, these values reach 13.8 m<sup>2</sup>/g and 0.017 cm<sup>3</sup>/g for the 0.1Ag-NTO sample, respectively. These results demonstrate that Ag-FTO has better adsorption capacity than the Ag-NTO.

The absorbed wavelength and the band gap energy of the catalysts were determined by UV-Vis spectroscopy and the Tauc plot. The obtained results show that there is almost no difference in absorption wavelength and band gap between Ag-added samples. Specifically, for the Ag-FTO samples (Fig. 6a), it can be seen that the absorbed light band and band gap energy form two different regions: the first region has an absorption wavelength range in the range of 630–633 nm corresponding to a band gap energy of 1.96–1.97 eV. The second region has an absorption wavelength range of 493–496 nm corresponding to a band gap energy of 2.50–2.52 eV.

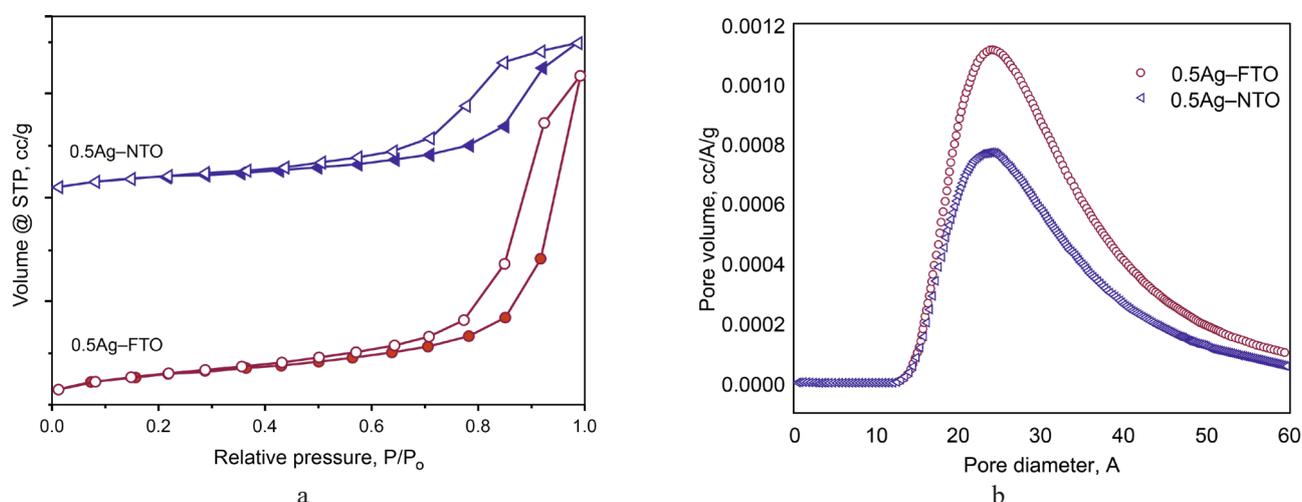


Fig. 5. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of 0.5Ag-FTO and 0.5Ag-NTO samples.

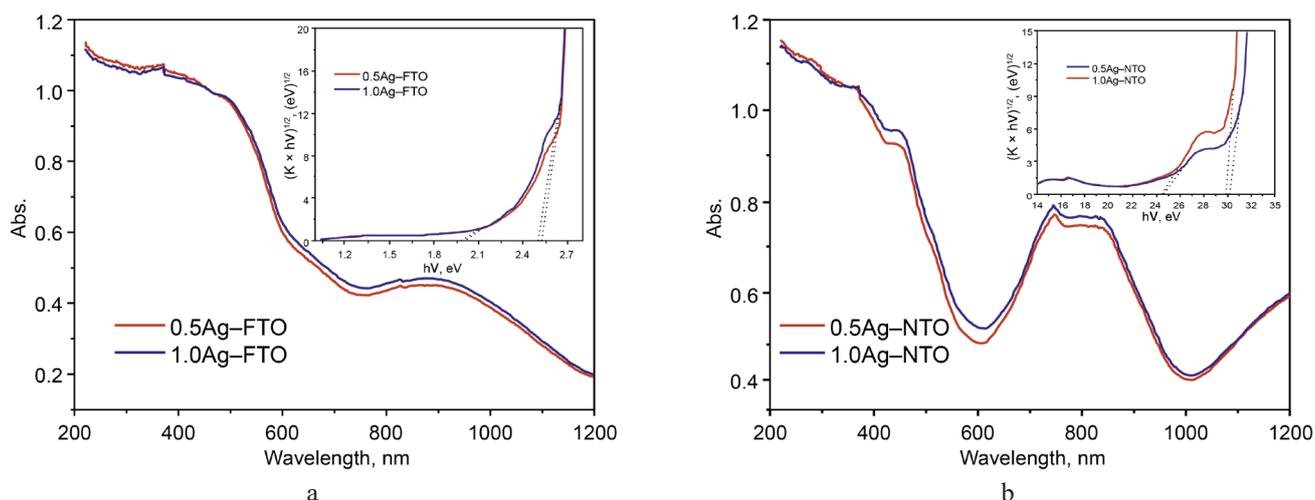


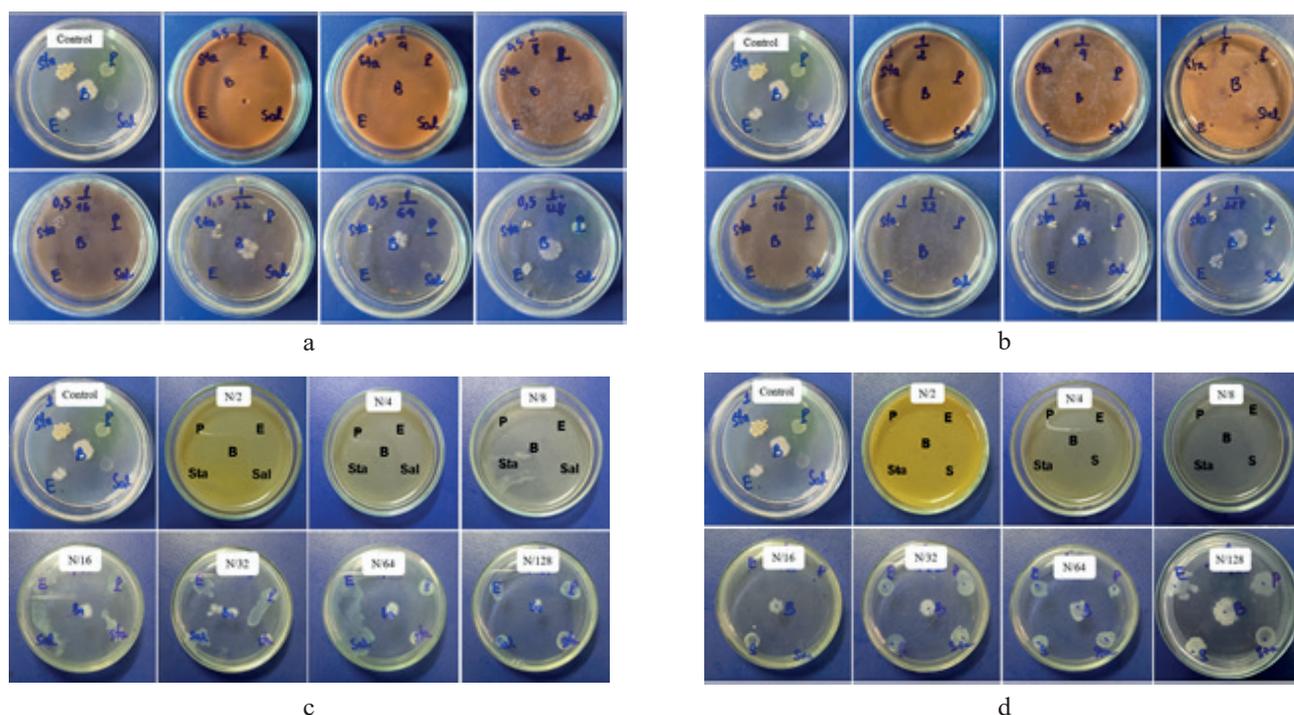
Fig. 6. UV-Vis diffuse reflectance spectra and Tauc plot of the Ag-FTO (a) and Ag-NTO (b) samples.

According to previous studies [8–10],  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  has a band gap energy of 1.9–2.1 eV (corresponding to an absorption wavelength of about 590–650 nm), which is consistent with the first band data; meanwhile, silver has an absorption wavelength in the range of 400–500 nm (band gap energy in the range of 2.4–3.1 eV) [23], which is consistent with the second band parameters. The appearance of two absorption wavelength regions and band gap energies is similar for Ag-NTO samples (Fig. 6b). In which, the first region corresponds to 411–414 nm and 3.0–3.02 eV; and the second region is 504–406 nm and 2.45–2.46 eV, respectively. According to author [13],  $\text{NiTiO}_3$  has a band gap energy of about 3.0 eV, which is consistent with the first band results of the catalysts, while the second is also compatible with the absorption region of silver. It can be concluded that the combination of silver with  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  leads to the appearance of a smaller frequency band, which increases flexibility in the light absorption of the material. It can be found that the Ag-FTO materials with bandgap absorb light and bandgap better than the Ag-NTO samples. This is an essential property of photocatalyst materials, which can lead to their improved activity.

The antibacterial properties of the samples were determined by their minimum inhibitory concentration (MIC). Five types of bacterial including *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Salmonella*, and *S. aureus* were used in this study. The exponential phase of bacteria was observed to be delayed in the presence of samples; this phenomenon was more obvious with the rise of Ag-FTO and Ag-NTO concentrations (Fig. 7). The samples were able to inhibit the exponential stage of both gram-negative and gram-positive bacteria. The MIC against *B. cereus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Salmonella*, and *S. aureus* of Ag-FTO and Ag-NTO samples are described

in Table. Here it can be seen that the 0.5Ag-FTO were able to completely inhibit the growth of *B. cereus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Salmonella*, and *S. aureus* at a similar MIC of 1.25, 0.31, 1.25, 1.25, and 2.50  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , respectively. The almost doubled MIC value when increasing the silver content up to 1.0% for the  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  samples (1.0Ag-FTO) demonstrates their enhanced antimicrobial activity with the addition of silver. Meanwhile, the antibacterial ability of 0.5Ag-NTO proved to be lower than that of 0.5Ag-FTO with MIC values of 5.00, 2.50, 2.50, 2.50, and 5.00  $\mu\text{g}/\text{mL}$  respectively. A similar phenomenon was observed for the 1.0Ag-FTO sample with an improvement in antibacterial activity with increasing Ag concentration. It is clear that the Ag-FTO samples exhibit much higher antibacterial activity than Ag-NTO due to the better dispersion of silver nanoparticles on the  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  surface (shown by their physicochemical properties). The synthesized samples in this study were shown to be more effective against the negative bacterial (*E. coli*, *Salmonella*, and *P. aeruginosa*) as compared to the positive bacterial (*B. cereus* and *S. aureus*). These results were the agreement with previous reports [24, 25] when assuming that the gram-negative bacteria had thinner cell walls than the gram-positive bacteria; thus, the antibacterial materials can more easily penetrate and inhibit gram-negative bacteria.

As compared to some similar earlier reported materials, the obtained materials exhibit superior antibacterial ability. Specifically, silver nanoparticles (AgNPs) synthesized using *Acalypha indica* leaf extract had an MIC of 10  $\mu\text{g}/\text{mL}$  against *E. coli* and *Vibrio cholera* (*V. cholera*) [26], while  $\text{LaAlO}_3$  perovskite nanoparticles had an MIC of 63  $\mu\text{g}/\text{mL}$  against gram-negative bacteria *P. aeruginosa* [27] and



**Fig. 7.** Minimum inhibitory concentrations of 0.5Ag-FTO (a), 1.0Ag-FTO (b), 0.5Ag-NTO (c), 1.0Ag-NTO (d) samples against five bacteria.

**Table.** Minimum inhibitory concentrations (MIC) on samples against five bacteria

Bacteria	MIC ( $\mu\text{g/mL}$ )			
	0.5Ag-FTO	1.0Ag-FTO	0.5Ag-NTO	1.0Ag-NTO
<i>Bacillus cereus</i>	1.25	0.63	5.00	2.50
<i>Escherichia coli</i>	0.31	0.31	2.50	1.25
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	1.25	0.63	2.50	1.25
<i>Salmonella tophi</i>	1.25	0.63	2.50	1.25
<i>Staphylococcus aureus</i>	2.50	1.25	5.00	2.50

the modified perovskite material  $\text{LaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$  showed an MIC of 63  $\mu\text{g/mL}$  against two bacteria *S. aureus* and *P. aeruginosa* [28]. Studies on perovskite materials and silver nanoparticles have shown effective bactericidal ability against both gram-negative and gram-positive bacteria. Perovskite-like materials combined with silver not only release metal ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  but also  $\text{Ag}^+$  ions having a positive charge, causing electrostatic attraction with negative charge of bacterial cell membrane. As a consequence, ionic particles easily adhere to cell walls and membranes, changing the membrane structure to destroy the bacterial cell [29, 30].

## CONCLUSIONS

In summary, Ag-added  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  nanomaterials were successfully synthesized by

biosynthesis combined with the sol-gel method. Well-distributed silver nanoparticles on  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  and  $\text{NiTiO}_3$  surfaces on a nanoscale and with a low band gap were observed for the samples. The antibacterial efficacy of Ag-FTO and Ag-NTO samples has been demonstrated through excellent inhibition against *B. cereus*, *E. coli*, *P. aeruginosa*, *Salmonella*, and *S. aureus* with the low MIC minimum inhibitory concentration due to the excellent dispersion of Ag on the surface of the perovskite. At the same time, the Ag-FTO samples also showed much better antibacterial activity than the Ag-NTO samples as a result of the excellent dispersion of Ag on the  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  surface. Hence, according to the findings of this research, the use of Ag-FTO nanomaterials may suggest potential applications in disinfection and sterilization applications in future wastewater treatment approaches.

**Acknowledgments**

We acknowledge the support of time and facilities from Ho Chi Minh University of Technology (HCMUT), VNU-HCM for this study.

**Благодарности**

Авторы благодарят Технологический университет Хо Ши Мина за поддержку в этом исследовании.

**Authors' contribution**

All authors equally contributed to the research work.

**Вклад авторов**

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследование.

The authors declare no conflicts of interest.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**REFERENCES**

- Xiang W., et al. Biochar technology in wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere*. 2020;252:126539. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126539>
- Yaqoob A.A., Parveen T., Umar K., Mohamad Ibrahim M.N. Role of nanomaterials in the treatment of wastewater: A review. *Water*. 2020;12(2):495. <https://doi.org/10.3390/w12020495>
- Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 2019;17(1):145–155. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0785-9>
- Salgot M., Folch M. Wastewater treatment and water reuse. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*. 2018;2:64–74. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.03.005>
- Rizzo L., et al. Best available technologies and treatment trains to address current challenges in urban wastewater reuse for irrigation of crops in EU countries. *Sci. Total Environ.* 2020;710:36312. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136312>
- Dai Y., Poidevin C., Ochoa-Hernández C., Auer A.A., Tüysüz H. A supported bismuth halide perovskite photocatalyst for selective aliphatic and aromatic C–H bond activation. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2020;59(14):5788–5796. <https://doi.org/10.1002/anie.201915034>
- Kanhere P., Chen Z. A review on visible light active perovskite-based photocatalysts. *Molecules*. 2014;19(12):19995–20022. <https://doi.org/10.3390/molecules191219995>
- Nikolic M., Lukovic M., Vasiljevic Z., Labus N., Aleksic O. Humidity sensing potential of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-pseudobrookite. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2018;29(11):9227–9238. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8951-1>
- Thambiliyagodage C., Mirihana S., Wijesekera R., Dinu S.M., Kandanapitiye M., Bakker M. Fabrication of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> binary nanocomposite from natural ilmenite and their photocatalytic activity under solar energy. *Curr. Res. Green Sustain. Chem.* 2021;4:100156. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100156>
- Lou Z., Li Y., Song H., Ye Z., Zhu L. Fabrication of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoheterostructures with enhanced visible-light photocatalytic activity. *RSC Advances*. 2016;6(51):45343–45348. <https://doi.org/10.1039/C6RA06763H>
- Lakhera S.K., et al. Enhanced photocatalytic degradation and hydrogen production activity of *in situ* grown TiO<sub>2</sub> coupled NiTiO<sub>3</sub> nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 2018;449:790–798. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.136>
- Li H., Huang W., Wang G.-L., Wang W.-L., Cui X., Zhuang J. Transcriptomic analysis of the biosynthesis, recycling, and distribution of ascorbic acid during leaf development in tea plant (*Camellia sinensis* (L.) O. Kuntze). *Sci. Rep.* 2017;7(1):46212. <https://doi.org/10.1038/srep46212>
- Xing C., et al. Porous NiTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanostructures for photocatalytic hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A*. 2019;7(28):17053–17059. <https://doi.org/10.1039/C9TA04763H>
- Ngan D.H., Hoai H.T.C., Huong L.M., Hansen P.E., Vang O. Bioactivities and chemical constituents of a Vietnamese medicinal plant Che Vang, *Jasminum subtriplinerve* Blume (Oleaceae). *Nat. Prod. Res.* 2008;22(11):942–949. <https://doi.org/10.1080/14786410701647119>
- Nguyen T.M.-T., et al. Novel biogenic silver nanoparticles used for antibacterial effect and catalytic degradation of contaminants. *Res. Chem. Intermed.* 2020;46(3):1975–1990. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-04075-w>
- Nguyen P.A., et al. Sunlight irradiation-assisted green synthesis, characteristics and antibacterial activity of silver nanoparticles using the leaf extract of *Jasminum subtriplinerve* Blume. *J. Plant Biochem. Biotechnol.* 2022;31:202–205. <https://doi.org/10.1007/s13562-021-00667-z>
- Nguyen P.A., et al. Environmentally friendly fabrication of Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for enhanced photodegradation of cinnamic acid solution. *Adv. Natural Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2022;12(4):045015. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/ac498d>
- Nguyen P.A., et al. Exceptional photodecomposition activity of heterostructure NiTiO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst. *J. Sci.: Adv. Mater. Dev.* 2022;7(1):100407. <https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2021.100407>
- Nguyen D.T., Ha C.A., Nguyen T., Phuong P.H., Hoang T.C. A low temperature fabrication and photoactivity of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> in cinnamic acid degradation. *Mater. Trans.* 2019;60(9):2022–2027. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2019076>

20. Nguyen P.A., Duong N.L., Nguyen V.M., Nguyen T. Positive effects of the ultrasound on biosynthesis, characteristics and antibacterial activity of silver nanoparticles using *Fortunella Japonica*. *Mater. Trans.* 2019;60(9):2053–2058. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2019065>
21. Rodrigues J.E., *et al.* Spin-phonon coupling in uniaxial anisotropic spin-glass based on Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> pseudobrookite. *J. Alloys Comp.* 2019;799:563–572. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.343>
22. Burhan M., Shahzad M.W., Ng K.C. Energy distribution function based universal adsorption isotherm model for all types of isotherm. *Int. J. Low-Carbon Technol.* 2018;13(3):292–297. <https://doi.org/10.1093/ijlct/cty031>
23. Barone P., Stranges F., Barberio M., Renzelli D., Bonanno A., Xu F. Study of Band Gap of Silver Nanoparticles–Titanium Dioxide Nanocomposites. *J. Chem.* 2014;2014:589707. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/589707>
24. Ankanna S., Prasad T.N.V.K.V., Elumalai E., Savithamma N. Production of biogenic silver nanoparticles using *Boswellia ovalifoliolata* stem bark. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 2010;5(2):369–372.
25. Morones J.R., *et al.* The bactericidal effect of silver nanoparticles. *Nanotechnology.* 2005;16(10):2346–2353. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
26. Krishnaraj C., *et al.* Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids Surf. B: Biointerfaces.* 2010;76(1):50–56. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.10.008>
27. Manjunatha C. *et al.* Perovskite lanthanum aluminate nanoparticles applications in antimicrobial activity, adsorptive removal of Direct Blue 53 dye and fluoride. *Mater. Sci. Eng.: C Mater. Biol. Appl.* 2019;101:674–685. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.013>
28. Singh C., Wagle A., Rakesh J.V. Doped LaCoO<sub>3</sub> perovskite with Fe: A catalyst with potential antibacterial activity. *Vacuum.* 2017;146:468–473. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.06.039>
29. Dakal T.C., Kumar A., Majumdar R.S., Yadav V. Mechanistic basis of antimicrobial actions of silver nanoparticles. *Front. Microbiol.* 2016;7:1831. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01831>
30. Yin I.X., Zhang J., Zhao I.S., Mei M.L., Li Q., Chu C.H. The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. *Int. J. Nanomedicine.* 2020;15:2555–2562. <https://doi.org/10.2147/IJN.S246764>

#### About the Authors:

**Anh C. Ha**, PhD, Doctor of Medicinal Chemistry, Faculty of Chemical Engineering, Ho Chi Minh City University of Technology (268 Ly Thuong Kiet Street, District 10, Ho Chi Minh City, Vietnam); Vietnam National University Ho Chi Minh City (Linh Trung Ward, Thu Duc District, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: hcanh@hcmut.edu.vn. <https://orcid.org/0000-0001-7919-4028>

**Tri Nguyen**, PhD, Doctor of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (01A TL29 Street, Thanh Loc Ward, District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam); Ho Chi Minh City Open University (97 Vo Van Tan Street, District 3, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: ntri@ict.vast.vn. <https://orcid.org/0000-0001-9486-5096>

**Anh Ph. Nguyen**, Master of Chemical Engineering, Institute of Chemical Technology, Vietnam Academy of Science and Technology (01A TL29 Street, Thanh Loc Ward, District 12, Ho Chi Minh City, Vietnam). Email: npanh@ict.vast.vn. <https://orcid.org/0000-0002-5816-9832>

**Minh V. Nguyen**, Master of Biotechnology, Ho Chi Minh City Open University (97 Vo Van Tan Street, District 3, Ho Chi Minh City, Vietnam). E-mail: minh.nv@ou.edu.vn. <https://orcid.org/0000-0002-1615-4966>

#### Об авторах:

**Ань К. Ха**, PhD, к.фарм.н., Химико-технологический факультет, Технологический университет Хошимина (268 Ли Тхьонг Кьет ул., Район 10, г. Хошимин, Вьетнам); Вьетнамский национальный университет Хошимина (Линь Чунг Уорд, Район Тхёк, г. Хошимин, Вьетнам). E-mail: hcanh@hcmut.edu.vn. <https://orcid.org/0000-0001-7919-4028>

**Три Нгуен**, PhD, к.т.н., Химико-технологический институт, Академия наук Вьетнама, (01A TL29 ул., Тха Лог Вард, Район 12, г. Хошимин, Вьетнам); Открытый Университет Хошимина (97, Во Ван Тан ул., Район 3, г. Хошимин, Вьетнам). E-mail: ntri@ict.vast.vn. <https://orcid.org/0000-0001-9486-5096>

**Ань Ф. Нгуен**, магистр химической технологии, Химико-технологический институт, Академия наук Вьетнама, (01A TL29 ул., Тха Лог Вард, Район 12, г. Хошимин, Вьетнам). E-mail: npanh@ict.vast.vn. <https://orcid.org/0000-0002-5816-9832>

**Минх В. Нгуен**, магистр биотехнологии, Открытый Университет Хошимина (97, Во Ван Тан ул., Район 3, г. Хошимин, Вьетнам). E-mail: minh.nv@ou.edu.vn. <https://orcid.org/0000-0002-1615-4966>

Поступила: 18.04.2022; получена после доработки: 31.05.2022; принята к опубликованию: 03.08.2022.  
The article was submitted: April 18, 2022; approved after reviewing: May 31, 2022; accepted for publication: August 03, 2022.

The text was submitted by the authors in English

Edited for English language and spelling by Thomas Beavitt

---

**СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ  
И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

---

**SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERS  
AND POLYMERIC COMPOSITES**

---

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-346-356>

УДК 655.028



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

## Скрытая маркировка прозрачной пленки полипропилена

**А.А. Николаев<sup>✉</sup>, А.П. Кондратов**

Московский политехнический университет, Москва, 107023 Россия

<sup>✉</sup>Автор для переписки, e-mail: [nikolaevaleksandr1992@gmail.com](mailto:nikolaevaleksandr1992@gmail.com)

### Аннотация

**Цели.** Количественно описать термохромные свойства пленок изотактического полипропилена – крупнотоннажного полимера, широко используемого в производстве гибкой упаковки товаров и продуктов питания, и обосновать возможности скрытой маркировки прозрачной упаковки.

**Методы.** Дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная фотометрия, ИК Фурье-спектрометрия, гравиметрия, термостатирование, физико-механические испытания, в том числе прочности.

**Результаты.** Обнаружен и исследован термохромный эффект дихроизма в поляризованном свете на промышленных образцах прозрачной двуосноориентированной пленки изотактического полипропилена. Установлено изменение фазового состава пленкообразующей композиции в процессе кратковременного нагревания при маркировке. Показано отсутствие термоусадки и изменения прозрачности в неполяризованном свете, обеспечивающее возможность скрытой записи информации и ее контрастного проявления в проходящем потоке света при определенном расположении светофильтров.

**Выводы.** Установлены причины и оптимальные условия термохромного эффекта. Предложено использовать локальную контактную термообработку пленки полипропилена для скрытой записи информации и маркировки упаковки товаров и продуктов с целью защиты от подделок.

**Ключевые слова:** ориентированная пленка, поляризованный свет, термообработка, изотактический полипропилен, дифференциальная калориметрия, дихроизм, цветное различие, скрытая маркировка

**Для цитирования:** Николаев А.А., Кондратов А.П. Скрытая маркировка прозрачной пленки полипропилена. *Тонкие химические технологии*. 2022;17(4):346–356. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-346-356>

## RESEARCH ARTICLE

## Method for hidden marking of transparent polypropylene film

Alexander A. Nikolaev✉, Alexander P. Kondratov

Moscow Polytechnic University, Moscow, 127008 Russia

✉Corresponding author, e-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com

### Abstract

**Objectives.** To quantitatively describe the thermochromic properties of films of isotactic polypropylene, a large-tonnage polymer widely used in the production of flexible packaging for goods and foodstuffs, as well as substantiate the possibility of covert labeling of transparent packaging.

**Methods.** Differential scanning calorimetry, polarization photometry, infrared Fourier spectrometry, gravimetry, temperature control, physical and mechanical strength testing.

**Results.** The identified thermochromic effect of dichroism in polarized light on industrial samples of transparent biaxially oriented film of isotactic polypropylene was studied. A change in the phase composition of the film-forming composition during short-term heating during marking was established. The absence of heat shrinkage and change in transparency in non-polarized light was shown, which provides the possibility of hidden recording of information and its contrast manifestation in a passing light stream at a certain arrangement of light filters.

**Conclusions.** The causes and optimal conditions of the thermochromic effect are established. It is proposed to use local contact heat treatment of a polypropylene film for covert recording of information and marking of product packaging in order to protect against counterfeiting.

**Keywords:** oriented film, polarized light, heat treatment, isotactic polypropylene, differential calorimetry, dichroism, color difference, hidden marking

**For citation:** Nikolaev A.A., Kondratov A.P. Method for hidden marking of transparent polypropylene film. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):346–356 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-346-356>

### ВВЕДЕНИЕ

Центральная проблема инновационного материаловедения для изделий массового спроса – оптимизация соотношения цены материала и

продуктового результата его использования в промышленном производстве. Эффект плеохроизма в анизотропных полимерных пленках может стать основой новых технологически сложных методов защиты товарной продукции и упаковки

уникальных изделий от подделки, не требующих использования дорогостоящих материалов [1]. Эффект плеохроизма полиолефинов ранее был исследован в многослойных пленках полиэтилена, которые используются для упаковки пищевых продуктов, а также в прямом контакте с быстро портящейся продукцией. Несколько слоев пленки одного и того же полимера, наложенных и склеенных между собой, и полученные цветные эффекты в поляризованном свете дают возможность применить такую технологию для создания кодирования по системе Microsoft Tag [2–4].

В представленных ранее работах предлагается использовать многослойные полимерные пленки для получения идентификационных и защитных элементов на товарах, представляющих ценность. Эти элементы применяются как в видимом световом диапазоне 400–700 нм, но под разными углами наблюдения, так и в инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах с использованием специальных устройств и вспомогательных элементов (поляризаторов, источников света в диапазоне длин волн 360–400 нм и др.) [5–8]. В патентных источниках описаны высокотратные и материалоемкие, но близкие по технологии способы маркировки многослойных двулучепреломляющих пленок [9].

В настоящей работе предлагается экспериментальное обоснование возможности маркировки упаковки из полипропиленовой пленки путем кратковременной локальной термообработки под давлением с использованием промышленного оборудования для тепловой сварки термопластичных полимеров и термогравиметрии [10]. При локальном тепловом воздействии на пленку с определенной периодичностью и скважностью повторения термообработки по длине или ширине ее свойства изменяются, и однородный пленочный материал становится интервальным. Для уточнения и дальнейшего использования термина «интервальный материал» следует указать, что этот термин обозначает частный случай или один из вариантов реализации так называемых «градиентных» полимеров. Этот термин был впервые введен А.А. Аскадским в докладах на конференциях по результатам теоретических и экспериментальных работ по технологии неоднородно сшитых эластомеров, после чего получил международное признание [11]. Периодичность или скважность, размеры и амплитуда, различия свойств интервалов могут выполнять роль ключа в записи и считывании информации и использоваться при маркировке упаковки. Если различие свойств интервалов не определяется визуально, а требует особого источника света, способа освещения или применения поляризаторов [12], то такие интервальные

материалы являются перспективными в светотехнике [8], технологии скрытой оптической и рельефной маркировки [13] и борьбы с подделкой упаковываемых продуктов или товаров [9].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объекты исследования – товарные образцы двуосноориентированной «рукавной» пленки изотактического полипропилена (*Бюрократ*, Россия) толщиной  $22 \pm 1.5$  мкм (далее БОПП-22) и толщиной  $105 \pm 2$  мкм (далее БОПП-105) соответственно.

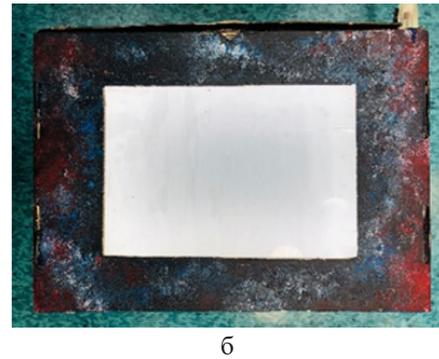
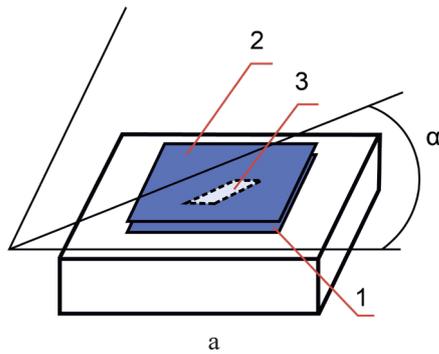
Для оценки механических свойств и расчета возможной анизотропии пленок измеряли предел прочности при растяжении с постоянной скоростью 50 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012).

Для оценки внутренних напряжений и контроля термоусадки пленок при температуре, соответствующей температуре термомеханической обработки, в процессе маркировки и получении образцов интервальных материалов разработана лабораторная методика и специализированная оснастка для предотвращения коробления и прилипания пленки при нагревании до температуры плавления полипропилена. Методика включает изготовление конверта с антиадгезионным тефлоновым покрытием, внутрь которого помещаются образцы пленки размером  $50 \times 50$  мм. Конверт с образцом полипропиленовой пленки нагревается на поверхности расплавленного сплава Вуда до температуры  $150^\circ\text{C}$  в течение 5–50 с.

Для оценки оптических свойств пленки в проходящем поляризованном свете использовали просмотровый стол [14], модифицированный для получения поляризованного света (рис. 1). Источник света – светодиодная лента светосилой 300 лм, цветовая температура 6500 К. Для поляризации света использовался поляризатор общего назначения с одиночной пропускной способностью 44.5%, эффектом поляризации 95.8% (*Nitto*, Япония) (оттенок *a*: (*N*-bromosuccinimide, NBS) 25 – (–1.6), оттенок *b*: (NBS) 25 – (–0.9)).

Описание оптических эффектов после термообработки, и измерение параметров цвета пленки в проходящем свете осуществляли по фотографиям, полученным в комнатных (лабораторных) условиях при различном освещении с использованием камеры 12 Мп и цветового профиля Display P3.

<sup>1</sup> ISO 527-2:2012. Пластмассы. Методы испытания на растяжение. М.: Стандартиформ; 2018. 24 с. [ISO 527-2:2012. Plastics – Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for mouldings and extrusions plastics. Publication date: 2012.02.]



**Рис. 1.** Просмотровый стол: (а) схематическое изображение; (б) вид сверху (фотография).  
1 – поляризатор; 2 – анализатор; 3 – пленка полипропилена;  $\alpha$  – угол поворота пленки полипропилена.

**Fig. 1.** Viewing table: (a) schematic representation; (b) top view (photo).  
1 – polarizer; 2 – analyzer; 3 – polypropylene film;  $\alpha$  is the angel of rotation of the polypropylene film.

Цветовой эффект оценивали по цветовым координатам равноконтрастной системы оценки цвета  $L^*a^*b^*$ , а также по величине цветового отличия  $\Delta E_{ab}$ :

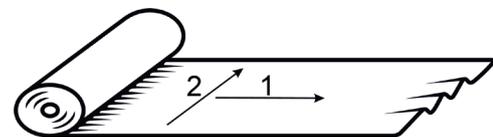
$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2},$$

где  $L^*$  – светлота,  $a^*$  – координаты красно-зеленого оттенка,  $b^*$  – координаты желто-синего оттенка, согласно цветовому пространству CIELab (точнее, CIE 1976  $L^*a^*b^*$  или CIE-76).

Цветовые координаты  $L, a, b$  замерялись по фотографиям в программном обеспечении Adobe Photoshop (*Adobe Systems*, США) по 10-ти точкам поля с расчетом среднего значения. Фотографию открывали в программе с использованием встроенного цветового профиля DisplayP3. Не изменяя цветового профиля на фотографии инструментом «Пипетка» выделялось 10 произвольных точек, которым соответствуют цветовые координаты системы  $L^*a^*b^*$ .

Для измерения термохромных эффектов готовили несколько серий по 5 образцов двух видов. Из пленок полипропилена толщиной  $22 \pm 1.5$  мкм и  $105 \pm 2$  мкм вырезали прямоугольные образцы размером  $30 \times 50$  мм во взаимно перпендикулярных направлениях вдоль направления преимущественной ориентации макромолекул (максимальная прочность) – 1, и перпендикулярно направлению преимущественной ориентации макромолекул – 2 (рис. 2).

Для определения оптимального режима наблюдения и оптических измерений была исследована зависимость цветового различия смежных интервалов пленки от расположения образца между поляризаторами в скрещенном (закрытом) положении с шагом в  $15^\circ$  (рис. 1а). По результатам оптических измерений и расчета цветового



**Рис. 2.** Препарирование двуосноориентированной пленки полипропилена.

1 – направление преимущественной ориентации макромолекул ( $\Rightarrow$ ),  
2 – перпендикулярное направление ( $\perp$ ).

**Fig. 2.** Preparation of a biaxially oriented polypropylene film ( $\Rightarrow$ ),

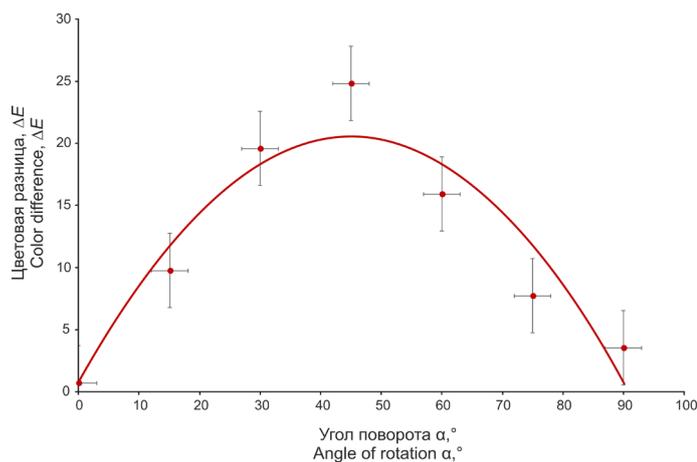
Arrow 1 is the direction of preferential orientation macromolecules,  
Arrow 2 is the perpendicular direction ( $\perp$ ).

различия смежных интервалов пленки установлено условие фотофиксации максимума термохромного эффекта (рис. 3).

Наибольшее цветовое различие наблюдается при повороте образца пленки на  $45^\circ$  относительно поляризаторов, а наименьшее при повороте на  $0^\circ$  и на  $90^\circ$ . Исходя из этого эффекта далее положение в  $45^\circ$  пленки по отношению к поляризаторам будет называться **активным**, а при расположении в  $0^\circ$  или в  $90^\circ$  – **инертным**.

Кратковременную ( $\leq 1$  с) термомеханическую обработку производили на лабораторном термосварочном стенде марки HSE-3 (*RDM Test Equipment*, Великобритания) под давлением 0.2 МПа (30 psi). Охлаждение проходило самопроизвольно на поверхности стола при температуре лабораторного помещения в условиях одинаковых для всех образцов. Стенд для сварки пленок в автоматическом режиме однообразно и равномерно сжимает плоские поверхности нагревателя.

Таким образом получали объекты для исследования оптических свойств и термохромных эффектов: два вида образцов интервальных пленок с термомодифицированной структурой



**Рис. 3.** Зависимость цветового различия интервалов в полипропиленовой пленке толщиной  $105 \pm 5$  мкм от угла их расположения между поляризаторами.

**Fig. 3.** Dependence of the color difference intervals in a polypropylene film  $105 \pm 5$   $\mu\text{m}$  thick on the angle of their arrangement between polarizers.

интервалов, периодически повторяющихся по их длине и расположенных во взаимно перпендикулярных направлениях вдоль или поперек направления преимущественной ориентации макромолекул полипропилена.

Для оценки кристаллической структуры интервальных пленок полипропилена с термомодифицированной структурой использовали дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия). Диаграммы в координатах «сигнал датчика ДСК–температура» получали при скорости нагревания  $10$  °С/мин.

Химический состав пленки исследовали методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 2201/2202 (Инфраспек, Россия) с использованием библиотек спектров: HR Spectra Polymers and Plasticizers by ATR, HR Hummel Polymer and Additives, Hummel Polymer Sample Library, Synthetic Fibers by Microscope и HR Nicolt Sampler Library.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [15, 16] было показано, что при прохождении естественного солнечного света и света, получаемого с помощью современных систем освещения помещений, сквозь систему «поляризатор – многослойная полимерная пленка (стопа Столетова) – поляризатор» наблюдается эффект плеохроизма, обеспечивающий существенное

цветовое различие пленок с разным числом слоев. Цвет и количественные параметры проходящего сквозь многослойный пакет поляризованного света зависят от химического состава пленкообразующего полимера, структуры и наличия внутренних напряжений в пленках. Наиболее яркие цвета обнаружены на термоусадочных пленках из стеклообразных полимеров – полистирола и поливинилхлорида, получаемых одноосной ориентационной вытяжкой, характеризующихся высоким уровнем внутренних напряжений и термостимулируемой усадкой до 60%. Разориентация макромолекул и снижение уровня внутренних напряжений путем термообработки влияет на интенсивность эффекта плеохроизма, который предложено использовать для записи информации и скрытой маркировки пленочной упаковки из этих полимеров [3, 4].

Многие промышленно выпускаемые пленки изотактического полипропилена, широко используемые в производстве гибкой упаковки товаров и продуктов питания, не проявляют эффекта плеохроизма при сборке многослойных материалов, что не позволяло использовать их в скрытой маркировке. Отсутствие оптической активности пленок полипропилена, возможно, было связано с низким уровнем внутренних напряжений, недостаточной анизотропией или ортотропностью пленок. Правомерно предположить, что при нагревании пленок полипропилена до температуры, близкой к интервалу температур плавления, будет происходить рекристаллизация и/или нарушение ориентации макромолекул, что позволит осуществить оптическую маркировку пленок в виде «водяных знаков», различимых визуальнo в поляризованном свете.

Перед поиском технологических путей оптической маркировки прозрачной упаковки из полипропилена оценивали наличие внутренних напряжений в исследуемых образцах по величине термоусадки и анизотропии механических свойств — известных факторов определяющей эффекты дихроизма или плеохроизма [17].

Результаты испытаний прочности пленок и оценки термоусадки при температуре  $150$  °С представлены в табл. 1.

Оба образца пленки изотактического полипропилена, отличающиеся по толщине в 5 раз, являются анизотропными. В направлении преимущественной ориентации макромолекул предел прочности тонкой пленки превосходит прочность пленки толщиной  $105$  мкм почти в 2 раза, что является следствием экструзионного эффекта и большей кратности вытяжки при ее изготовлении. Анизотропия механических свойств пленок, определяемая по пределу прочности, составляет 60–80%, но практически не проявляется при термоусадке.

**Таблица 1.** Механические свойства пленок полипропилена во взаимно перпендикулярных направлениях  
**Table 1.** Mechanical properties of polypropylene films in mutually perpendicular directions

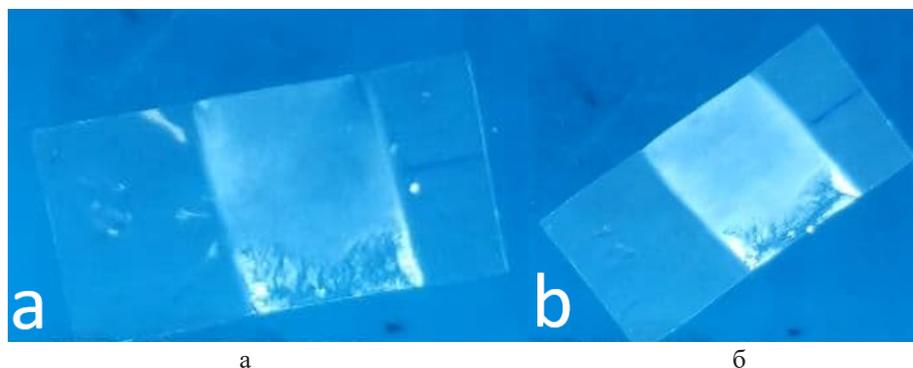
Пленка (толщина, мкм) Film (thickness, $\mu\text{m}$ )	БОПП-22 VOPP-22		БОПП-105 VOPP-105	
Направление высадки образца Die cutting direction	1 ( $\Rightarrow$ )	2 ( $\perp$ )	1 ( $\Rightarrow$ )	2 ( $\perp$ )
Предел прочности, МПа Tensile strength, MPa	$67 \pm 2$	$41 \pm 2$	$45 \pm 2$	$25 \pm 2$
Анизотропия прочности Strength anisotropy	1.63		1.8	
Термоусадка пленки, % Thermal shrinkage of the film, %	$2 \pm 0.5$	$2 \pm 0.5$	$2 \pm 0.5$	$2 \pm 0.5$
Степень кристалличности, % Degree of crystallinity, %	44.4		37.6	

Поскольку макромолекулы полипропилена промышленных марок имеют отклонения от изотактичности, различную среднюю длину и образуют дефектные кристаллы, которым соответствует различная температура плавления [17], то правомерно ожидать изменение структуры и оптических характеристик пленок и интенсивности эффекта дихроизма при их нагревании в интервале температур ниже средней температуры плавления изотактического полипропилена. Локальная термообработка термофиксированной пленки в интервале температур ниже средней температуры плавления изотактического полипропилена не должна влиять на форму и габаритные размеры упаковки или этикетки, вызывать их заметного коробления, поэтому рассматривается в настоящем исследовании как способ скрытой оптической маркировки пленки.

Для проведения испытаний интервал температуры металлического передатчика тепла выбирался путем контактного теплообмена от максимальной температуры упаковываемого в пленку

продукта до температуры плавления полимера, а интервалы времени их контакта были сопоставимы со временем нахождения упаковки в высокопроизводительном фасовочном оборудовании, осуществляющем герметизацию упаковки термосваркой и/или маркировку.

Термомеханическая обработка образцов полипропиленовой пленки толщиной  $105 \pm 2$  мкм при температуре  $120$  °С, под давлением  $0.207$  МПа ( $30$  psi) в течение  $0.5$  с привела к заметному невооруженным глазом изменению «светлоты» образца в поляризованном свете. Термообработанная область образца пленки, далее называемая «модифицированный интервал», рассеивает проходящий поток поляризованного света и поэтому на фото имеет более светлый оттенок (рис. 4). При варьировании угла, под которым образец интервальной пленки располагается между двумя поляризаторами в скрещенном (закрытом) положении, наблюдается визуально заметное осветление модифицированного интервала пленки при сохранении цвета немодифицированной части (рис. 4).



**Рис. 4.** Эффект дихроизма в образце интервальной пленки полипропилена в проходящем поляризованном свете при расположении образца пленки относительно поляризаторов под углом  $15^\circ$  (а) и  $45^\circ$  (б).

**Fig. 4.** Dichroism effect in a sample interval polypropylene film in transmitted polarized light when film sample is located relative to polarizers at angles  $15^\circ$  (a) and  $45^\circ$  (b).

Причиной дихроизма в образце интервальной пленки полипропилена может быть изменение надмолекулярной и/или кристаллической структуры ортотропно ориентированной при разных температурах вытяжки пленки или химического состава пленкообразующего полимера вследствие нагревания при контакте с металлическим электродом сварочного агрегата под давлением.

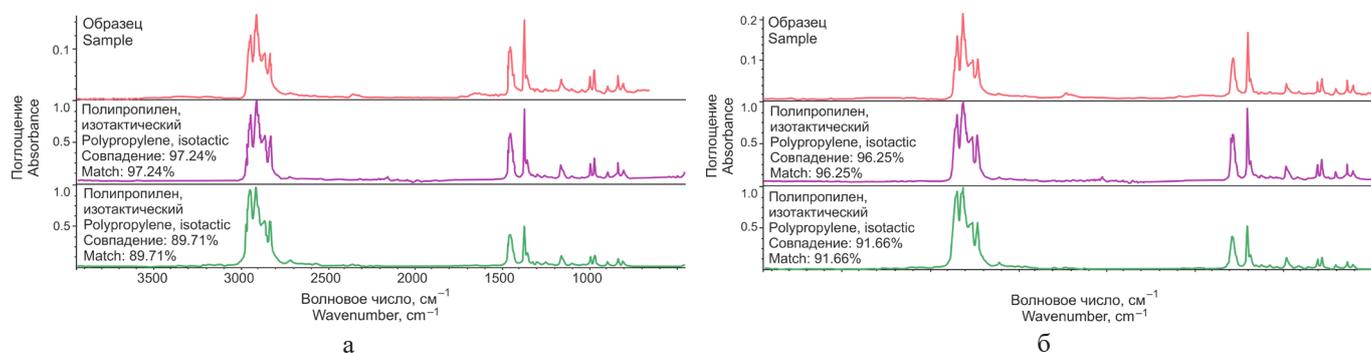
Для разделения влияния и количественной оценки теплового, механического и химического (рецептурного) факторов на оптические свойства пленки образцы интервальной пленки исследовались методами ИК спектроскопии, гравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

На ИК спектрометре было обнаружено, что в обоих образцах полимерной пленки возможно наличие примеси низкомолекулярной фракции олефина (рис. 5а), которая после нагревания из

пленки до 130–150 °С удаляется и не идентифицируется на поверхности пленки (рис. 5б).

Подтвердить сублимацию компонента из пленки полипропилена можно сравнив массы пленок до и после нагревания на высокоточных весах. Заранее подготовленные образцы (20 штук суммарной массой около 5 г) взвешивают на аналитических весах различной конструкции с точностью до 4 знака и помещают в предварительно разогретый термостат. После термостатирования суммарная масса образцов пленок уменьшилась в среднем на 0.003 г, что на порядок превышает погрешность измерения массы.

На основании гравиметрии образцов пленки до и после термостатирования правомерно предположить, что в процессе нагревания (при скрытой маркировке) идет сублимация этого компонента термопластичной композиции изотактического



Показатель Index	Совпадение, % Match, %	Соединение Compound	Показатель Index	Совпадение, % Match, %	Соединение Compound
67	97.24	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic	67	96.25	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic
942	89.71	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic	942	91.66	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic
41	88.46	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic	566	90.29	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic
67	88.12	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic	324	89.86	Полипропилен+поли(этилен:пропилен) Polypropylene+poly(ethylene:propylene)
943	87.31	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic	67	89.85	Полипропилен, изотактический Polypropylene, isotactic
129	86.24	Олефин Olefin	1061	86.94	Поли(пропилен:бутанон), 2:1 Poly(propylene:butanone), 2:1
566	86.22	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic	41	86.52	Полипропилен, атактический Polypropylene, atactic

Рис. 5. Идентификация ИК-спектров пленки БОПП-105: (а) до термообработки; (б) после термообработки.

Fig. 5. Identification of the IR-spectra BOPP-105 film: (a) before heat treatment; (b) after heat treatment.

полипропилена, который влияет на ее оптические (цветовые) характеристики. Это предположение подтверждается результатом ДСК (рис. 6). На эндотермических кривых ДСК образцов после термомодификации в интервале низких температур (60–80 °С) «исчезает» эндпик. «Исчезновение» эндопика на диаграммах ДСК при 60–80 °С отражает сублимацию, дополимеризацию и кристаллизацию олефина. Степень кристалличности возрастает в полтора раза с 37% до 57%. Добавленная кристалличность, по-видимому, является дефектной и представляет собой мелкие надмолекулярные структуры, рассеивающие поляризованный световой поток, проходящий сквозь модифицированные участки пленки.

По диаграммам ДСК (рис. 6) выбран интервал температуры, при которой термообработка пленки полипропилена может обуславливать максимальное изменение цвета и обеспечивать контраст

смежных интервалов в поляризованном свете. Для изотактического полипропилена этот интервал температуры пленки составляет 60–100 °С. Однако с учетом высокого теплового сопротивления контактирующих поверхностей и необходимости максимального сокращения времени контакта маркируемой пленки и инструмента нагревания для повышения производительности процесса исследовали температурный диапазон 60–170 °С.

Результат маркировки представлен в виде фотографий фрагментов переходных зон и модифицированных интервалов, полученных в проходящем поляризованном свете на образцах пленки толщиной  $22 \pm 1.5$  мкм, вырезанных в направлении 1 (табл. 2 и 3). Аналогичные результаты получены на пленке толщиной  $105 \pm 2$  мкм.

По фрагментам фотографий и значениям цветового различия смежных интервалов видно, что изменение цвета в проходящем поляризованном

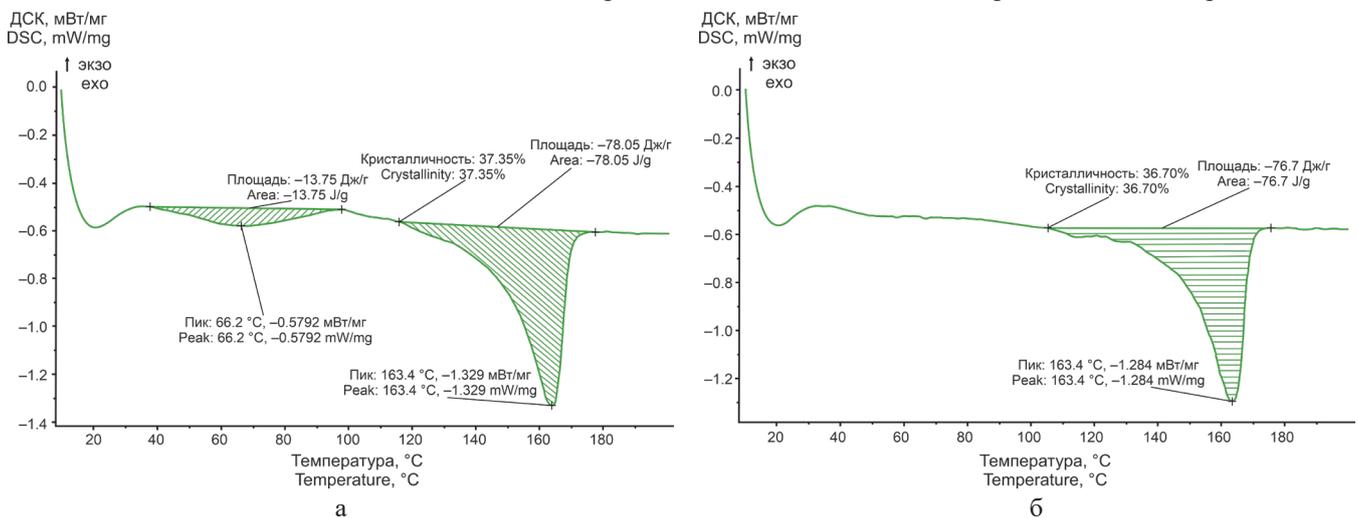


Рис. 6. Диаграммы дифференциальной сканирующей калориметрии пленок полипропилена:

(а) до термообработки; (б) после термообработки.

Fig. 6. Differential scanning calorimetry diagrams of polypropylene films:

(a) before heat treatment; (b) after heat treatment.

Таблица 2. Цветовое различие интервалов в пленке полипропилена БОПП-22 при активном  $\alpha = 45^\circ$  расположении образцов (рис. 3)

Table 2. Color difference of intervals in a BOPP-22 polypropylene film with active  $\alpha = 45^\circ$  arrangement of samples (Fig. 3)

Температура, °С Temperature, °C	60	70	80	90	100	110
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, $\Delta E$ Color difference, $\Delta E$	0	1.86	15.73	24.81	32.51	33.80
Температура, °С Temperature, °C	120	130	140	150	160	170
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, $\Delta E$ Color difference, $\Delta E$	47.51	48.80	53.80	39.14	32.39	30.90

**Таблица 3.** Цветовое различие интервалов в пленке полипропилена БОПП-22 при инертном  $\alpha = 90^\circ$  расположении образцов (рис. 3)

**Table 3.** Color difference of intervals in a BOPP-22 polypropylene film with an inert  $\alpha = 90^\circ$  arrangement of samples (Fig. 3)

Температура, °C Temperature, °C	60	70	80	90	100	110
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, $\Delta E$ Color difference, $\Delta E$	0	0	0	2.11	1.94	3.15
Температура, °C Temperature, °C	120	130	140	150	160	170
Визуальная оценка эффекта Visual evaluation of the effect						
Цветовое различие, $\Delta E$ Color difference, $\Delta E$	0.94	12.03	9.78	57.68	57.53	59.00

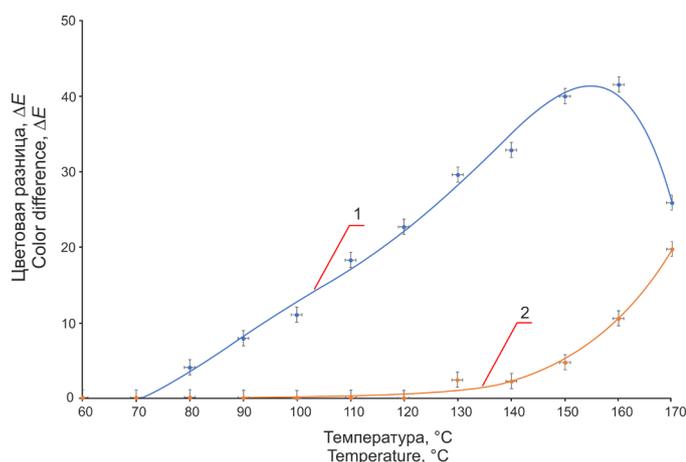
свете после термообработки наблюдается при активном расположении пленки, уже начиная с  $70^\circ\text{C}$ , но значение цветового различия ниже, чем нужно для чувствительности человеческого глаза [3, 4]. Максимальное цветовое различие смежных интервалов пленки полипропилена толщиной 22 мкм наблюдается при температуре  $140^\circ\text{C}$  и составляет 53.8. Аналогичное изменение оптических свойств пленки после термообработки видно и при инертном положении образцов интервальной пленки между поляризаторами, но при более высоких

температурах. Максимальное цветовое различие в результате кратковременного контакта (0.25 с) достигает 59.0 при температуре  $170^\circ\text{C}$ , то есть в середине интервала плавления кристаллитов полипропилена [17]. При этом максимальное цветовое различие смежных интервалов пленки полипропилена толщиной 105 мкм существенно зависит от расположения образцов между поляризаторами (рис. 7).

Наиболее эффективный режим обработки полипропиленовой пленки толщиной 22 мкм –  $130^\circ\text{C}$  в течение 0.1 с, поскольку дальнейшее повышение температуры или увеличение времени обработки не увеличивает цветовое изменение. Однако при  $130^\circ\text{C}$  пленка размягчается и может прилипнуть к обрабатывающей аппаратуре, поэтому рекомендуется сократить время воздействия до 0.05 с, или обрабатывать пленку при температуре  $125^\circ\text{C}$  в течение 0.1 с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность изменения цвета прозрачной двуосноориентированной «рукавной» пленки изотактического полипропилена в проходящем поляризованном свете и использования термохромного эффекта для скрытой маркировки прозрачной упаковки путем кратковременной локальной термообработки. Термообработка двуосноориентированной пленки изотактического полипропилена стимулирует частичное удаление и длительную аморфизацию низкомолекулярной фракции олефина без термоусадки, изменения степени кристалличности и средней температуры плавления кристаллической структуры.



**Рис. 7.** Цветовое различие смежных интервалов пленки полипропилена (БОПП-105) после тепловой маркировки при активном  $\alpha = 45^\circ$  (1) и инертном  $\alpha = 90^\circ$  (2) расположении образцов между поляризаторами.

**Fig. 7.** Color difference between adjacent intervals of a polypropylene film (BOPP-105) after thermal marking with active  $\alpha = 45^\circ$  (1) and inert  $\alpha = 90^\circ$  (2) arrangement of samples polarizers.

Установлены оптимальные температурно-временные условия контактной обработки пленки инструментом, нагретым до температуры ниже температуры плавления изотактического полипропилена для получения максимального цветового различия смежных участков обработанной и необработанной пленки.

Показана существенная зависимость цветового различия смежных интервалов пленки полипропилена от расположения термообработанного участка пленки между скрещенными поляризаторами, которую целесообразно использовать при инструментальном оформлении нового способа идентификации термостойкой маркировки прозрачной полимерной упаковки.

### Вклад авторов

**А.А. Николаев** – планирование эксперимента, проведение исследований, сбор и представление материала, написание статьи;

**А.П. Кондратов** – анализ результатов эксперимента, научное редактирование.

### Authors' contributions

**A.A. Nikolaev** – planning the experiment, carrying out the study, collection and provision of the material, writing the text of the article;

**A.P. Kondratov** – writing the text of the article, scientific editing.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

- Jonza J.M., Ouderkirk A.J., Weber M.F. *Clear to colored security film*: US Pat. US6045894. Publ. 04.04.2000.
- Hebrink T.J., Gilbert L.R., Jonza J.M., Ruff A.T. *Optical polarizing films with designed color shifts*: European patent application EP3067721 A1. Publ. 14.09.2016. Bull. 2016/37.
- Kondratov A.P., Yakubov V., Volinsky A.A. Recording digital color information on transparent polyethylene films by thermal treatment. *Appl. Opt.* 2019;58(1):172–176. <https://doi.org/10.1364/ao.58.000172>
- Kondratov A.P., Volinsky A.A., Chen J. Scaling Effects on Color and Transparency of Multilayer Polyethylene Films in Polarized Light. *Adv. Polym. Technol.* 2018;37(3):668–673. <https://doi.org/10.1002/adv.21708>
- Lehtonen J. *Marking method*: European patent application EP1111409 A3. Publ. 27.06.2001. Bull. 2001/26.
- Lui Y.J., Jonza J.M. *Color shifting film with a plurality of fluorescent colorants*: Pat. US6506480B2. Publ. US20020114929A1. Publ. 22.08.2002.
- Smithson R. L.W., Biernath R.W. *Optically active materials and articles and systems in which they may be used*: Pat. WO 2010074875A1. Publ. 01.07.2010.
- Kondratov A.P. New materials for light strain-optical panels. *Light & Engineering.* 2014;22(3):74–77.
- Free M.B., Wolk M.B., Biernath R.W., Johnson S.A., Merrill W.W., Edmonds W.F., Jalbert C.A. *Patterned marking of multilayer optical film by thermal conduction*: Pat. WO 2015034910 A1. Publ. 12.03.2015
- Сватиков А.Ю., Симонов-Емельянов И.Д. Термическая стабильность полимерных кабельных композиций с наполнителем-антипиреном. *Тонкие химические технологии.* 2018;13(6):35–41. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41>

- [Svatikov A.Yu., Simonov-Emelyanov I.D. The thermal stability of polymer cable compounds with a flame-retarding filler. *Fine Chem. Technol.* 2018;13(6):35–41 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2018-13-6-35-41>]
- Askadskii A.A. *Physical Properties of Polymers. Prediction and Control*. Amsterdam: Gordon and Breach Publishers; 1996. 336 p.
- Krakhalev M.N., Prishchepa O.O., Sutormin V.S., Zyryanov V.Y. Polymer dispersed nematic liquid crystal films with conical boundary conditions for electrically controllable polarizers. *Opt. Mater.* 2019;89:1–4. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.01.004>
- Cherkasov E.P., Kondratov A.P., Nazarov V.G. The process of tactile (relief) marking of thermo shrinkable membranes and labels. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019;1399:044036 <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1399/4/044036>
- Ihara H., Takafuji M., Kuwahara Y. Transparent polymer films functionally-webbed with glutamide-based supramolecular gels and their optical applications. *Kobunshi Ronbunshu.* 2016;73(1):30–41. <https://doi.org/10.1295/koron.2015-0056>
- Kozawa Y., Sato S. Generation of a radially polarized laser beam by use of a conical Brewster prism. *Opt. Lett.* 2005;30(22):3063–3065. <https://doi.org/10.1364/OL.30.003063>
- Nikolaev A.A., Nagornova I.V., Kondratov A.P. Contactless monitoring method both carbon-chain thermoplastics inhomogeneity as applicable to the blown type extruders. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019;1260(3):032029. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1260/3/032029>
- Hanna L.A., Cudby M.E.A., Hendra P.J., Maddams W., Willis H.A., Zichy V. Vibrational spectroscopic study of structural changes in isotactic polypropylene below the melting point. *Polymer.* 1988;29(10):1843–1847. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(88\)90401-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(88)90401-6)

**Об авторах:**

**Николаев Александр Африканович**, преподаватель кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Полиграфический институт, ФГАОУ ВО «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, д. 38). E-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com. SPIN-код РИНЦ 8146-7143.

**Кондратов Александр Петрович**, д.т.н., профессор кафедры «Инновационные материалы принтмедиаиндустрии», Полиграфический институт, ФГАОУ «Московский политехнический университет» (127008, Россия, Москва, ул. Большая Семеновская, д. 38). E-mail: apkrezerv@mail.ru. Scopus Author ID 6603924314, SPIN-код РИНЦ 8689-3888, <https://orcid.org/0000-0001-6118-0808>

**About the authors:**

**Alexander A. Nikolaev**, Lecturer, Department of Innovative Materials of the Print Media Industry, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: nikolaevaleksandr1992@gmail.com. RSCI SPIN-code 8146-7143.

**Alexander P. Kondratov**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Innovative Materials of the Print Media Industry, Moscow Polytechnic University (38, Bolshaya Semenovskaya ul., Moscow, 127008, Russia). E-mail: apkrezerv@mail.ru. Scopus Author ID 6603924314, RSCI SPIN-code 8689-3888, <https://orcid.org/0000-0001-6118-0808>

*Поступила: 04.02.2022; получена после доработки: 30.03.2022; принята к опубликованию: 18.07.2022.  
The article was submitted: February 04, 2022; approved after reviewing: March 30, 2022; accepted for publication: July 18, 2022.*

---

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

---

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-357-368>



УДК 661.842.532

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Технология переработки фосфогипса  
в люминесцентный краситель на основе сульфида кальция**

**О.А. Меденников<sup>✉</sup>, Н.П. Шабельская**

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,  
Новочеркасск, 346428 Россия*

<sup>✉</sup>Автор для переписки, e-mail: [monomors@yandex.ru](mailto:monomors@yandex.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Материалы с люминесцентными свойствами на основе сульфида кальция являются объектом интенсивного изучения ввиду широкого круга возможностей их использования. Легирование структуры сульфида кальция катионами редкоземельных элементов приводит к появлению свечения различной окраски. Синтез подобных материалов осуществляют из химически чистых реактивов, что приводит к высокой стоимости люминофоров. Разработка способа получения люминесцентного материала на основе сульфида кальция из фосфогипса является актуальной задачей химической технологии, позволяющей осуществить комплексный подход к решению проблемы получения экономичных востребованных материалов из отходов производства.

**Методы.** Синтезированные материалы были изучены с помощью рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии. Фотографии образцов выполняли при освещении лампой накаливания или люминесцентной ультрафиолетовой лампой.

**Результаты.** Согласно данным рентгенофазового анализа, фосфогипс представляет собой двуводный сульфат кальция и полуводный сульфат кальция. Термообработка при температуре 1073 К образца фосфогипса сопровождается образованием безводного сульфата кальция, в присутствии восстановителя происходит образование

композиционного материала, содержащего фазу безводного сульфата кальция и сульфида кальция. Термообработанный в присутствии ряда восстановителей – активированного угля, березового угля, растительного масла, лимонной кислоты, крахмала, сахарозы – фосфогипс обладает способностью к люминесценции, обусловленной наличием сульфида кальция.

**Выводы.** Выявлены оптимальные технологические условия получения композиционного материала, проявляющего люминесцентные свойства. Показано, что для синтеза люминофора наиболее удачным является использование фосфогипса без предварительной обработки. Оптимальные технологические условия получения композиционного материала, проявляющего люминесцентные свойства: температура термообработки 1073–1173 К, продолжительность изотермической выдержки 60 мин, количество восстановителя – 37–50 мол. %. Проведенное исследование открывает широкие возможности переработки отхода многотоннажного химического производства с получением востребованного неорганического продукта.

**Ключевые слова:** фосфогипс, термическое восстановление, люминесцентные материалы, сульфид кальция

*Для цитирования:* Меденников О.А., Шабельская Н.П. Технология переработки фосфогипса в люминесцентный краситель на основе сульфида кальция. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(4):357–368. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-357-368>

## RESEARCH ARTICLE

# Technology for processing phosphogypsum into a fluorescent dye based on calcium sulfide

Oleg A. Medennikov<sup>✉</sup>, Nina P. Shabelskaya

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, 346428 Russia

<sup>✉</sup>Corresponding author, e-mail: monomors@yandex.ru

### Abstract

**Objectives.** There is considerable economic demand for products obtained by processing phosphogypsum. In particular, calcium sulfide-based materials having luminescent properties are the object of intensive study due to the wide range of possibilities for their use. The alloying of the structure of calcium sulfide with cations of rare earth elements leads to the appearance of a glow having various colors. However, the high cost of such phosphorescent materials is due to the high chemical purity of the reagents required for their synthesis. The development of efficient methods for obtaining calcium sulfide-based luminescent materials from phosphogypsum is part of an integrated approach to solving the problem of synthesizing economically demanded materials from production waste.

**Methods.** The synthesized materials were studied using X-ray phase analysis and scanning electron microscopy. Photos of the samples were taken under illumination with an incandescent lamp or a fluorescent ultraviolet lamp.

**Results.** According to X-ray phase analysis, phosphogypsum is mainly comprised of calcium sulfate dihydrate and calcium sulfate hemihydrate. Heat treatment of a phosphogypsum sample at a temperature of 1073 K is accompanied by the formation of anhydrous calcium sulfate. In the presence of a reducing agent, a composite material is formed containing a phase of anhydrous calcium sulfate and calcium sulfide. Due to the calcium sulfide content, phosphogypsum has luminescent properties when heat-treated in the presence of various reducing agents, including activated carbon, wood charcoal, vegetable oil, citric acid, starch, and sucrose.

**Conclusions.** Optimal technological conditions for obtaining a composite material exhibiting luminescent properties are revealed. The successful synthesis of phosphor from without non-pretreated phosphogypsum is demonstrated. Optimal technological conditions for obtaining a composite material exhibiting luminescent properties are as follows: heat treatment temperature is 1073–1173 K; isothermal holding time is 60 min; reducing agent quantity is 37–50% (mol). The study results are widely applicable to processing wastes obtained from large-scale chemical production involving the production of a highly demanded inorganic product.

**Keywords:** phosphogypsum, thermal reduction, luminescent materials, calcium sulfide

**For citation:** Medennikov O.A., Shabelskaya N.P. Technology for processing phosphogypsum into a fluorescent dye based on calcium sulfide. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2022;17(4):357–368 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-4-357-368>

## ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии неорганических материалов оказывают все возрастающее экологическое давление на окружающую среду. Одним из активно развивающихся производств является получение минеральных удобрений. В частности, в процессе производства фосфорной кислоты для дальнейшей переработки в фосфорсодержащие удобрения из апатитового сырья образуется фосфогипс. Многотоннажные отвалы фосфогипса занимают значительные площади и приводят к нарушениям экосистемы [1, 2]. Актуальной задачей химической технологии неорганических веществ является разработка основ способа вовлечения в процессы переработки данных отходов производства. В настоящее время основным направлением повторного использования фосфогипса является производство строительных материалов – стеновых панелей, сухих смесей и т.п. [3–5], и получение удобрений [6, 7]. Накопленные запасы фосфогипса приравнивают к природным ископаемым с нулевыми затратами на добычу. В этой связи актуальным является исследование возможности переработки фосфогипса с получением востребованных неорганических продуктов.

Сульфид кальция служит матрицей для получения неорганических люминофоров [8–10]. В современном мире материалы с люминесцентными свойствами являются объектом интенсивного изучения ввиду широкого круга возможностей их использования [11–13]. Одним из широко распространенных материалов является люминофор на основе сульфида кальция [14–17]. Легирование структуры сульфида кальция катионами европия приводит к появлению красного [14–16] и оранжевого [14] свечения; присутствие в составе церия позволяет получить зеленое и желто-зеленое свечение [16];

катионы некоторых *d*-элементов приводят к получению материалов с фиолетовым, синим [9] и желтым [17] свечением. Как правило, синтез подобных материалов проводят из химически чистых реактивов, что приводит к высокой стоимости люминофоров (50–70 евро за кг).

В этой связи цель настоящего исследования – разработать способ получения сульфида кальция из фосфогипса, что позволит осуществить комплексный подход к решению проблемы синтеза экономичных востребованных материалов из отходов производства.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для изучения возможности получения неорганического люминесцентного материала был использован фосфогипс, содержащий  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не менее 99 мас. %. В качестве восстановителя использовали сахарозу (ПТО «ОСНОВА», Россия), активированный уголь марки БАУ-А (СБВ ГРУПП, Россия), древесный уголь (ПКФ «СИСТЕМА», Россия), растительное масло (ГК «Юг Руси», Россия), лимонную кислоту (Стандарт, Россия), крахмал (КОНДИТЕРСКАЯ ФАБРИКА «БОГОРОДСКАЯ», Россия).

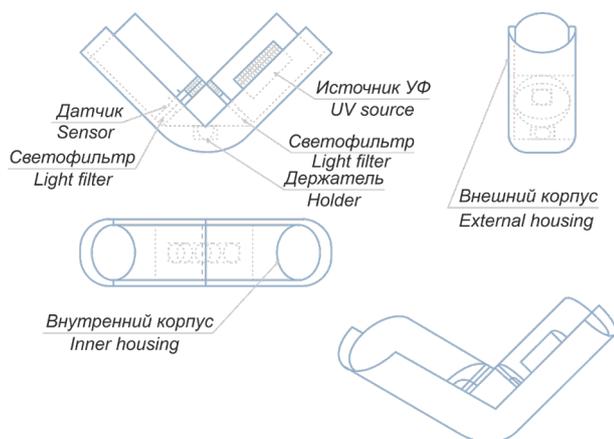
Для оценки способности восстановления до целевого продукта были использованы следующие образцы фосфогипса:

- 1) предварительно прошедший термообработку при 1073 К в течение 60 мин;
- 2) просушенный в сушильном шкафу при температуре 473 К в течение 5 ч до постоянной массы;
- 3) без предварительной термообработки, с добавлением воды в количестве 10 мас. % от массы фосфогипса;
- 4) без предварительной обработки.

Изучение возможности восстановления проводили следующим образом. К фосфогипсу добавляли восстановитель согласно рецептуре. Образцы гомогенизировали в смесителе мощностью 0.45 кВт со скоростью 1500 об/мин, после чего помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили термообработку образцов по следующему режиму: образцы нагревали со скоростью 13 К/мин до температуры термообработки, выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. По окончании термообработки охлаждали образцы вместе с печью до температуры 293 К. После термической обработки образцы взвешивали и измельчали в ступке.

Для каждого образца был измерен относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади с помощью оригинальной установки (рис. 1), состоящей из источника ультрафиолетового (УФ) излучения, светофильтров, регистрирующего датчика. Образец и эталонный образец, в качестве которого использовали люминофор желтый YAG:Ce, помещали в установку, освещали излучением с длиной волны 380 нм, фиксировали световой поток с поверхности образца и эталонного образца через светофильтр, не пропускающий лучи ультрафиолетового диапазона. Относительный световой поток получали как отношение светового потока с поверхности исследуемого образца к световому потоку с поверхности эталонного образца.

С целью определения оптимального времени термообработки образцы фосфогипса и восстановитель гомогенизировали способом, аналогичным описанному выше. Далее производили термообработку образцов по следующему режиму: образцы нагревали со скоростью 13 К/мин до температуры



**Рис. 1.** Схема установки для измерения светового потока с поверхности облученного УФ образца.

**Fig. 1.** Diagram of the installation for measuring the luminous flux from the surface of the irradiated UV sample.

1173 К, по достижении которой партии образцов каждые 10 мин перемещали в камеру охлаждения из термоизоляционного материала, где происходило медленное остывание образцов до температуры 293 К. После этого образцы взвешивали и измельчали в ступке. Затем измеряли относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади.

С целью выбора восстановителя и температуры термообработки фосфогипс массой 17.20 г и восстановитель отвешивали с точностью до 0.01 г на технических электронных весах согласно соотношениям, указанным в табл. 1, гомогенизировали в смесителе мощностью 0.45 кВт со скоростью 1500 об/мин, после чего помещали в алундовых тиглях в рабочее пространство муфельной печи, где производили их термообработку по следующим режимам: образцы нагревали со скоростью 13 К/мин до температуры прокаливания, которая составляла 1073 К, 1173 К, 1273 К. По достижении температуры прокаливания образцы выдерживали при этой температуре в течение 60 мин. По окончании термообработки производили охлаждение образцов вместе с печью до температуры 293 К. После этого образцы измельчали в ступке до порошкообразного состояния. Измеряли относительный световой поток, испускаемый поверхностью образца фиксированной площади.

Фазовый состав изучали на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (ARL, Швейцария) с использованием монохроматизированного Cu-K $\alpha$  излучения методом сканирования по точкам (шаг 0.01°, время накопления в точке 2 с) в интервале значений 2 $\theta$  от 15° до 80°. Определение качественного фазового состава осуществляли с помощью PDF-2 в программном комплексе Crystallographica<sup>1</sup>.

Микрофотографии образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 (FEI, США). Съемку изображений вели при ускоряющем напряжении до 30 кВ.

Фотографии образцов выполняли при освещении лампой накаливания или люминесцентной ультрафиолетовой лампой FT5 BLACK LIGHT (Camelion, Россия).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

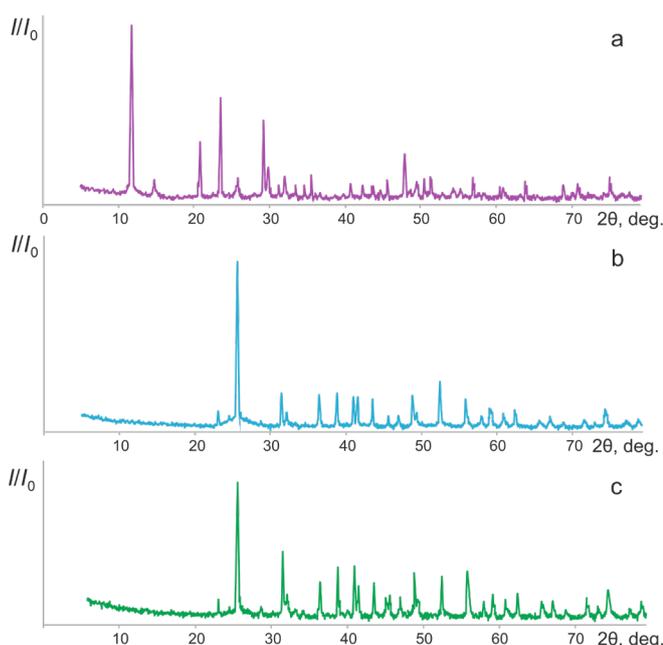
Согласно данным рентгенофазового анализа, фосфогипс представляет собой двухводный сульфат кальция (Calcium Sulfate Hydrate gypsum low, PDF Number: 010-70-7008) и полуводный сульфат кальция (Calcium Sulfate Hydrate, PDF Number: 010-80-1235) (рис. 2a). Термообработка при

<sup>1</sup> PDF-2. The Powder Diffraction File™. International Center for Diffraction Data (ICDD), PDF-2 Release 2012, www.icdd.com (2014).

Таблица 1. Соотношение фосфогипса и восстановителей  
 Table 1. Ratio of phosphogypsum and reducing agents

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Molar fraction of the reducing agent, %
Активированный уголь БАУ-А A grade birch activated carbon	0.30	12.5
	0.60	25
	1.20	50
	1.80	75
	2.40	100
	3.00	125
	3.60	150
	4.80	200
Сахар Sugar	0.70	12.28
	1.40	24.56
	2.90	50.88
	4.30	75.44
	5.70	100.00
	7.10	124.56
	8.60	150.88
	11.40	200.00
Растительное масло Vegetable oil	0.30	13.64
	0.60	27.27
	1.10	50.00
	1.70	77.27
	2.20	100.00
	2.80	127.27
	3.40	154.55
	4.40	200.00
Лимонная кислота Citric acid	1.10	6.40
	2.10	12.21
	4.30	25.00
	6.40	37.21
	8.50	49.42
	10.70	62.21
	12.80	74.42
	17.10	99.42
Крахмал Starch	0.70	12.96
	1.40	25.93
	2.70	50.00
	4.10	75.93
	5.40	100.00
	6.80	125.93
	8.10	150.00
	10.80	200.00

температуре 1073 К образца фосфогипса сопровождается образованием безводного соединения сульфат кальция (Calcium Sulfate, PDF Number: 010-74-2421) (рис. 2b). Термообработка при температуре 1073 К образца фосфогипса в присутствии восстановителя приводит к образованию композиционного материала, содержащего фазу безводного сульфата кальция (Calcium Sulfate, PDF Number: 010-70-0909) и сульфида кальция (Calcium Sulfide, PDF Number: 000-08-0464) (рис. 2c) (в качестве примера приведены данные для фосфогипса, восстановленного в присутствии сахарозы).

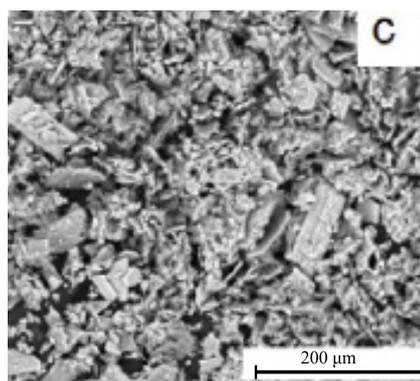
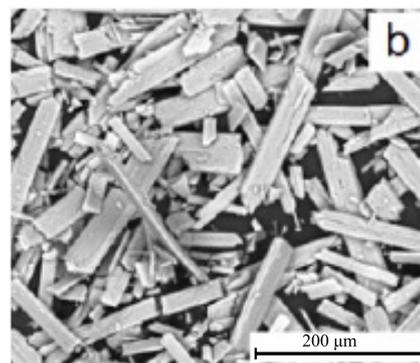
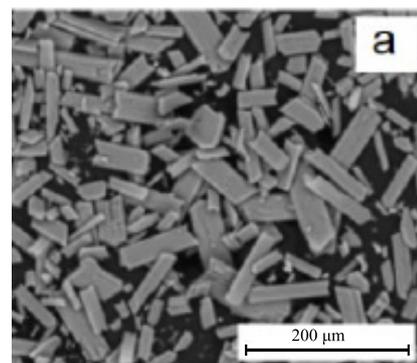


**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов фосфогипса: (a) высушенного при температуре 473 К, (b) термообработанного при температуре 1073 К, (c) термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1073 К.

**Fig. 2.** X-ray diffraction patterns of the phosphogypsum samples: (a) dried at a temperature of 473 K, (b) heat-treated at a temperature of 1073 K, (c) heat-treated in the presence of a reducing agent at a temperature of 1073 K.

Также были получены различные микрофотографии фосфогипса: высушенного при температуре 473 К (рис. 3a), термообработанного при температуре 1073 К (рис. 3b), термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1073 К (рис. 3c), где в качестве примера приведены данные для фосфогипса, восстановленного в присутствии сахарозы.

Согласно данным рис. 3, образцы фосфогипса, термообработанного при температуре 473 К и 1073 К, представлены пластинчатыми кристаллами. При повышении температуры термообработки на кристаллах появляются трещины, что может быть

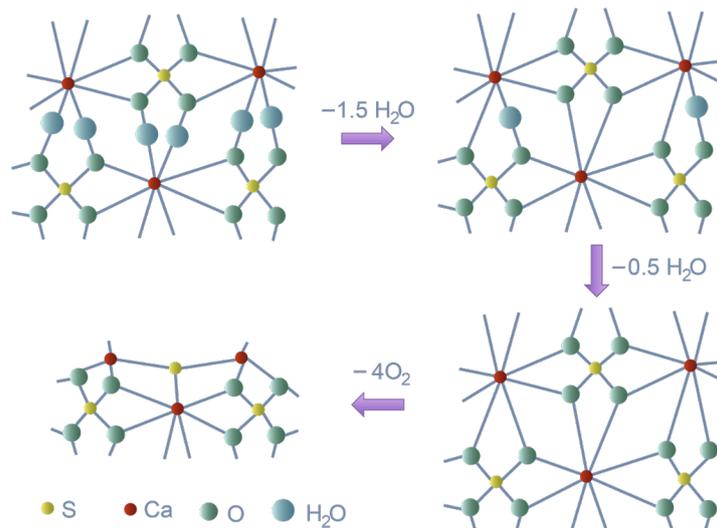


**Рис. 3.** Микрофотографии фосфогипса: (a) высушенного при температуре 473 К, (b) термообработанного при температуре 1073 К, (c) термообработанного в присутствии восстановителя при температуре 1073 К.

**Fig. 3.** Micrographs of phosphogypsum: (a) dried at a temperature of 473 K, (b) heat-treated at a temperature of 1073 K, (c) heat-treated in the presence of a reducing agent at a temperature of 1073 K.

связано с процессами удаления кристаллизационной воды. Термообработка в присутствии восстановителя сопровождается частичным разрушением структуры, пластинчатые кристаллы теряют четкость границ, на их поверхности образуются кластеры восстановленного материала. На рис. 4 схематически представлен процесс перехода исходной структуры в восстановленную.

Термообработанный в присутствии восстановителя фосфогипс обладает способностью к люминесценции (рис. 5), обусловленной наличием



**Рис. 4.** Схематическое изображение образования композиционного материала  $\text{CaSO}_4/\text{CaS}$ .  
**Fig. 4.** Schematic representation of the formation of the composite material  $\text{CaSO}_4/\text{CaS}$ .

сульфида кальция. На рис. 5 приведены фотографии образцов под видимым освещением (рис. 5a), ультрафиолетовом освещении (рис. 5b и 5c), со светофильтром, удаляющим УФ-диапазон (рис. 5b).

**Результаты изучения влияния предварительной обработки**

Результаты измерения относительного светового потока с поверхности исследуемого образца фосфогипса, полученного с различной предварительной подготовкой, приведены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 результатов следует, что для синтеза люминофора больше подходит фосфогипс без предварительной обработки.

**Определение оптимального времени термообработки**

При расчете изменения массы образца из начальной массы образца были вычтены конечная масса образца, масса восстановителя и масса воды.

Результаты этих расчетов и измерений приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что при заданной температуре выдержка в 60 мин была оптимальной для получения люминесцентного материала. Можно предположить, что меньшего времени выдержки недостаточно для протекания процесса восстановления, о чем также свидетельствуют недостаточная убыль массы, по сравнению с расчетной, и следы непрореагировавшего угля в прокаленных образцах. Большее же время прокаливания приводит к протеканию обратной реакции окисления полученных в процессе восстановления соединений.

**Выбор восстановителя**

Для процесса восстановления были выбраны следующие восстановители: активированный уголь БАУ-А, сахар, растительное масло, лимонная кислота, крахмал.



**Рис. 5.** Образцы восстановленного фосфогипса при освещении: обычным светом (a), ультрафиолетовым светом (b, c), ультрафиолетовым светом со светофильтром (b).  
**Fig. 5.** Samples of reduced phosphogypsum under illumination: ordinary light (a), ultraviolet light (b, c), and ultraviolet light with a light filter (b).

Таблица 2. Результаты восстановления фосфогипса, прошедшего различную предварительную обработку  
 Table 2. Results of the recovery of phosphogypsum that has undergone various pretreatment

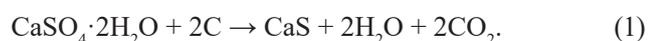
Образцы фосфогипса Phosphogypsum samples	Средняя потеря массы, г Average mass loss, g	Относительный световой поток Relative luminous flux
Предварительно термообработанные при 1073 К в течение 60 мин Pre-heat treated at 1073 K for 60 min	0.24	0.36
Просушенные в сушильном шкафу при температуре 473 К в течение 5 ч Dried in an oven at 473 K for 5 h	0.27	0.51
Без предварительной термообработки с добавлением воды Without pre-heat treatment with the addition of water	0.23	0.52
Без предварительной обработки Without pretreatment	0.21	0.88

Таблица 3. Определение оптимального времени термообработки  
 Table 3. Determination of the optimal heat treatment time

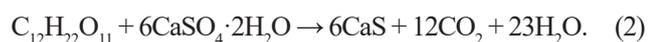
Время, мин Time, min	Изменение массы, г Mass change, g	Относительный световой поток Relative luminous flux
0	-0.48	0.10
10	-0.02	0.15
20	0.03	0.24
30	0.12	0.34
40	0.14	0.68
50	0.18	0.71
60	0.21	<b>0.88</b>
70	0.21	0.85
80	0.18	0.81
90	0.12	0.80
100	0.11	0.75
110	0.05	0.69

Для этих восстановителей были предложены следующие реакции восстановления фосфогипса до сульфида кальция (1)–(5).

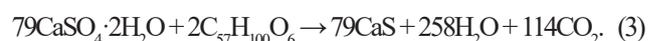
Для угля (1):



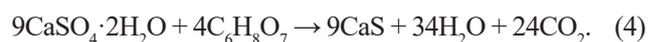
Для сахарозы (2):



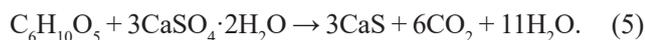
Для растительного масла было сделано допущение о том, что подсолнечное масло представляет собой олеодилолеат глицерина (3):



Для лимонной кислоты (4):



Для крахмала (5):



Исходя из предложенных реакций, за 100% было принято 2.40 г угля, 5.70 г сахарозы, 2.20 г растительного масла, 8.50 г лимонной кислоты и 5.40 г крахмала.

С целью проверки воздействия условий термообработки на чистые восстановители, образцы восстановителей были помещены в тиглях в муфельную печь и прокалены в течение 60 мин при температуре 1073 К. По окончании термообработки тигли были пусты, восстановители полностью сгорели.

В табл. 4 приведены данные по изучению действия различных восстановителей на процесс получения целевого материала. Во всех опытах масса образца фосфогипса составляла 17.20 г.

Для проверки возможности использования вместо березового активированного угля БАУ-А березового древесного угля, стоимость которого ниже, образцы фосфогипса массой 17.20 г и восстановитель, в качестве которого выступает активированный уголь БАУ-А и березовый древесный уголь различной массы, термообработывали при температуре 1173 К аналогично описанию выше. Результаты проведенного исследования приведены в табл. 5.

Из приведенных в табл. 5 данных для березового активированного угля и березового древесного угля можно сделать вывод о том, что они одинаково хорошо подходят для использования в качестве восстановителя фосфогипса, однако цена на березовый древесный уголь делает его более экономически привлекательным.

Согласно данным проведенного исследования (табл. 4, 5), наилучшие значения относительного

**Таблица 4.** Результаты термической обработки фосфогипса с различными восстановителями при различных температурах  
**Table 4.** Results of heat treatment of phosphogypsum with various reducing agents at different temperatures

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Mole fraction of the reducing agent, %	Относительный световой поток при температуре термообработки, К Relative luminous flux at heat treatment temperature, K		
			1073	1173	1273
Активированный уголь БАУ-А A grade birch activated carbon	0.30	12.5	0.12	0.12	0.10
	0.60	25	0.15	0.14	0.25
	1.20	50	0.20	<b>0.88</b>	0.61
	1.80	75	0.11	0.73	0.55
	2.40	100	0.10	0.68	0.48
	3.00	125	0.09	0.59	0.30
	3.60	150	0.06	0.25	0.16
	4.80	200	0.05	0.05	0.06
Сахар Sugar	0.70	12.28	0.17	0.14	0.10
	1.40	24.56	0.49	0.38	0.14
	2.90	50.88	0.38	<b>1.13</b>	0.86
	4.30	75.44	0.33	1.00	0.88
	5.70	100.00	0.24	0.85	0.81
	7.10	124.56	0.19	0.82	0.92
	8.60	150.88	0.14	0.77	0.83
	11.40	200.00	0.10	0.72	0.38
Растительное масло Vegetable oil	0.30	13.64	0.20	0.12	0.10
	0.60	27.27	0.29	0.14	0.10
	1.10	50.00	<b>0.80</b>	0.22	0.10
	1.70	77.27	0.79	0.40	0.10
	2.20	100.00	0.78	0.65	0.10
	2.80	127.27	0.73	0.59	0.20
	3.40	154.55	0.70	0.42	0.10
	4.40	200.00	0.74	0.42	0.20

Таблица 4. Окончание  
Table 4. Continued

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Mole fraction of the reducing agent, %	Относительный световой поток при температуре термообработки, К Relative luminous flux at heat treatment temperature, K		
			1073	1173	1273
Лимонная кислота Citric acid	1.10	6.40	0.24	0.10	0.10
	2.10	12.21	0.39	0.12	0.10
	4.30	25.00	0.86	0.35	0.15
	6.40	37.21	<b>0.93</b>	0.75	0.15
	8.50	49.42	0.91	0.90	0.15
	10.70	62.21	0.90	0.88	0.10
	12.80	74.42	0.84	0.80	0.26
Крахмал Starch	17.10	99.42	0.63	0.60	0.21
	0.70	12.96	0.20	0.14	0.14
	1.40	25.93	0.37	0.33	0.19
	2.70	50.00	0.52	<b>1.00</b>	0.62
	4.10	75.93	0.52	0.97	0.81
	5.40	100.00	0.36	0.92	0.92
	6.80	125.93	0.27	0.82	0.83
	8.10	150.00	0.27	0.69	0.79
10.80	200.00	0.27	0.41	0.60	

Таблица 5. Сравнение БАУ-А и березового древесного угля  
Table 5. Comparison of A grade birch activated carbon and wood charcoal

Восстановитель Reducing agent	Масса восстановителя, г Reducing agent mass, g	Мольная доля восстановителя, % Mole fraction of the reducing agent, %	Относительный световой поток Relative luminous flux
Активированный уголь БАУ-А A grade birch activated carbon	1.2	50	<b>0.88</b>
	1.8	75	0.73
	2.4	100	0.68
	4.8	200	0.05
Березовый древесный уголь Wood charcoal	1.2	50	<b>0.86</b>
	1.8	75	0.77
	2.4	100	0.70
	4.8	200	0.10

светового потока отмечены для образцов фосфогипса с сахарозой и крахмалом в качестве восстановителя при мольной доле восстановителя 50% и температурой термообработки 1173 К. Для образцов с восстановителями – растительным маслом и лимонной кислотой – оптимальной оказалась температура 1073 К, при которой максимальное значение относительного светового потока достигалось при мольной доле восстановителя 37–50%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено комплексное изучение возможности получения востребованного неорганического люминесцентного материала из многоотоннажного отхода производства ортофосфорной кислоты. Получены следующие основные результаты:

1. Изучение влияния предварительной подготовки фосфогипса в виде термической обработки

при различной температуре, увлажнения образцов, позволило установить, что для синтеза люминофора наиболее удачным является использование фосфогипса без предварительной обработки.

2. Термообработка при температуре 1073 К образца фосфогипса сопровождается образованием безводного соединения – сульфата кальция, термообработка в присутствии восстановителя приводит к образованию композиционного материала, содержащего фазу безводного сульфата кальция и сульфида кальция.

3. При повышении температуры термообработки на кристаллах появляются трещины, что может быть связано с процессами удаления кристаллизационной воды. Термообработка в присутствии восстановителя сопровождается частичным разрушением структуры, пластинчатые кристаллы теряют четкость границ, на их поверхности образуются кластеры восстановленного материала.

4. Термообработанный в присутствии ряда восстановителей – активированного угля, березового угля, растительного масла, лимонной кислоты, крахмала, сахарозы – фосфогипс обладает способностью к люминесценции, обусловленной наличием сульфида кальция.

5. Выявлены оптимальные технологические условия получения композиционного материала, проявляющего люминесцентные свойства: температура термообработки 1073–1173 К, продолжительность изотермической выдержки 60 мин, количество восстановителя – 37–50 мол. %.

6. Проведенное исследование открывает широкие возможности переработки отхода многотоннажного химического производства с получением восстановленного неорганического продукта.

### Благодарности

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РТУ МИРЭА «Инновации в реализации приоритетных направлений развития науки и технологий», проект НИЧ 28/29/948-ЮУ. Авторы выражают благодарность сотруднику центра коллективного пользования Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова к.т.н. Яценко А.Н. за помощь в съемке и расшифровке данных рентгенофлуоресцентного анализа и выполнение микроскопических исследований.*

### Acknowledgments

*The work was supported by the RTU MIREA grant of “Innovations in the implementation of priority areas of science and technology development,” the Research Institute Project No. 28/29/948-YuU. The authors thank A.N. Yatsenko, Candidate of Sciences (Engineering), the employee of the Center for Collective Use of Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), for his help in shooting and decoding X-ray data and performing microscopic studies.*

### Вклад авторов

**О.А. Меденников** – синтез и экспериментальное исследование свойств образцов, интерпретация экспериментальных результатов, написание текста статьи;

**Н.П. Шабельская** – интерпретация экспериментальных результатов, написание текста статьи.

### Authors' contributions

**О.А. Medennikov** – synthesis and experimental study of sample properties, interpretation of experimental results, writing the text of the article;

**N.P. Shabelskaya** – interpretation of experimental results, writing the text of the article.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Xu J.P., Fan L.R., Xie Y.C., Wu G. Recycling-equilibrium strategy for phosphogypsum pollution control in phosphate fertilizer plants. *J. Clean. Prod.* 2019;215:175–197. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.236>

2. El Zrelli R., Rabaoui L., Abda H., Daghouj N., Perez-Lopez R., Castet S., Aigouy T., Bejaoui N., Courjault-Rade P. Characterization of the role of phosphogypsum foam in the transport of metals and radionuclides in the Southern Mediterranean Sea. *J. Hazard. Mater.* 2019;63:258–267. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.083>

3. Szajerski P., Celinska J., Bern H., Gasiorowski A., Anyszka R., Dziugan P. Radium content and radon exhalation rate from sulfur polymer composites (SPC) based on mineral fillers. *Constr. Build. Mater.* 2019;198:390–398. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.11.262>

4. Miękoś E., Zieliński M., Kolodziejczyk K., Jaksender M. Application of industrial and biopolymers waste to stabilise the subsoil of road surfaces. *Road Mater. Pavement Des.* 2017;20(2):440–453. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1389766>

5. James J. Strength benefit of sawdust/wood ash amendment in cement stabilization of an expansive soil. *Revista Facultad de Ingenieria, Universidad Pedagogica y Tecnologica de Colombia*. 2019;28(50):44–61. <https://doi.org/10.19053/01211129.v28.n50.2019.8790>

6. Michalovicz L., Muller M.M.L., Tormena C.A., Dick W.A., Vicensi M., Meert L. Soil chemical attributes, nutrient uptake and yield of no-till crops as affected by phosphogypsum doses and parceling in southern Brazil. *Archives of Agronomy and Soil Science*. 2019;65(3):385–399. <https://doi.org/10.1080/03650340.2018.1505041>

7. Федотов П.С., Петропавловский И.А., Норов А.М., Мальявин А.С., Овчинникова К.Н. Получение PKS-удобрения марки 0-20-20-5S с использованием различного фосфатного сырья. *Химическая промышленность сегодня*. 2016;(2):6–11.

[Fedotov P.S., Petropavlovsk I.A., Norov A.M., Malyavin A.S., Ovchinnikova K.N. Production of PKS-fertilizers grade 0-20-20-5S using different phosphate raw materials. *Khimicheskaya promyshlennost' segodnya = Chemical industry today*. 2016;(2):6–11 (in Russ.).]

8. Zhuang Y.F., Li T.Y., Yuan P., Li Y.Q., Yang Y.M., Yang Z.P. The novel red persistent phosphor CaS: Yb<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> potentially applicable in AC LED. *Appl. Phys. A*. 2019;125(2):141. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2447-6>

9. Tong X.B., Yang J.X., Wu P.P., Zhang X.M., Seo Y.J. Color tunable emission from CaS: Cu<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup> rare-earth-free phosphors prepared by a simple carbon-thermal reduction method. *J. Alloys Compd.* 2018;779:399–403. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.325>

10. Medennikov O.A., Shabelskaya N.P., Gaidukova Y.A., Astakhova M.N., Chernysheva G.M. The use of phosphoric acid waste product for calcium sulfide production. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2021;677(5):052049. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/677/5/052049>

11. Янькова Т.В., Мельников П.В., Яштулов Н.А., Зайцев Н.К. Хемиллюминесцентные реакции люминола и N-октиллюминола с гипохлоритом в неионогенных поверхностно-активных веществах. *Тонкие химические технологии*. 2019;14(3):90–97. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-90-97>

[Yankova T.V., Melnikov P.V., Yashtulov N.A., Zaitsev N.K. Chemiluminescent reactions of luminol and N-octylluminol with a hypochlorite in non-ionic surfactants. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(3) 90–97 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-3-90-97>

12. Get'man E.I., Oleksii Yu.A., Radio S.V., Ardanova L.I. Determining the phase stability of luminescent materials based on the solid solutions of oxyorthosilicates (Lu<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>)(SiO<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>O<sub>0.5</sub>], where Ln = La–Yb. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2020;15(5):54–62. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-5-54-62>

13. Tomina E.V., Lastochkin D.A., Maltsev S.A. The synthesis of nanophosphors YP<sub>x</sub>V<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> by spray pyrolysis and microwave methods. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy = Condensed Matter and Interphases*. 2020;22(4):496–503. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/3120>

14. Rosa J., Lahtinen J., Julin J., Sun Z., Lipsanen H. Tuning of emission wavelength of CaS:Eu by addition of oxygen using atomic layer deposition. *Materials*. 2021;14(20):5966. <https://doi.org/10.3390/ma14205966>

15. Wang X., Ke J., Wang Y., Liang Y., He J., Song Z., Lian S., Qiu Z. One-Step Design of a Water-Resistant Green-to-Red Phosphor for Horticultural Sunlight Conversion. *ACS Agric. Sci. Technol.* 2021;1(2):55–63. 2021;1(2):55–63. <https://doi.org/10.1021/acsagritech.0c00062>

16. Arai M., Fujimoto Y., Koshimizu M., Kawamura I., Nakauchi D., Yanagida T., Asai K. Development of rare earth doped CaS phosphors for radiation detection. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2020;128(8):523–531. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.20036>

17. Sharma R., Bhatti H.S., Kyhm K. Enhanced transition probabilities and trapping state emission of quencher impurities doped CaS:Mn phosphors. *J. Optoelektron. Adv. Mater.* 2009;11(1):62–69.

#### Об авторах:

**Меденников Олег Александрович**, аспирант кафедры «Экология и промышленная безопасность», ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346428, Россия, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: monmors@yandex.ru. Scopus Author ID 57222569316, ResearcherID AGR-5187-2022, <https://orcid.org/0000-0002-4269-8684>

**Шабельская Нина Петровна**, д.т.н., доцент, заведующая кафедрой «Экология и промышленная безопасность», ФГБОУ ВО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346428, Россия, Ростовская обл., г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132). E-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru. Scopus Author ID 56011930200, ResearcherID P-9749-2019, SPIN-код РИНЦ 8696-7146, <https://orcid.org/0000-0001-8266-2128>

#### About the authors:

**Oleg A. Medennikov**, Postgraduate Student, Department of Ecology and Industrial Safety, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) (132, ul. Prosveshcheniya, Novocherkassk, Rostov oblast, 346428, Russia). E-mail: monomors@yandex.ru. Scopus Author ID 57222569316, ResearcherID AGR-5187-2022, <https://orcid.org/0000-0002-4269-8684>

**Nina P. Shabelskaya**, Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Head of the Department Ecology and Industrial Safety, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI) (132, ul. Prosveshcheniya, Rostov oblast, Novocherkassk, 346428, Russia). E-mail: nina\_shabelskaya@mail.ru. Scopus Author ID 56011930200, ResearcherID P-9749-2019, RSCI SPIN-code 8696-7146, <https://orcid.org/0000-0001-8266-2128>

Поступила: 24.02.2022; получена после доработки: 19.04.2022; принята к опубликованию: 11.07.2022.  
The article was submitted: February 24, 2022; approved after reviewing: April 19, 2022; accepted for publication: July 11, 2022.

---

Отпечатано в МИРЭА – Российском технологическом  
университете.

119454, РФ, Москва, пр-кт Вернадского, д. 78.

Подписано в печать 31.08.2022.

Формат 60×90/8. Печать цифровая.

Уч.-изд. листов 12.75 .

Тираж 100 экз. Заказ № 750.

Подписку на печатную версию журнала  
*Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies*  
можно оформить через ООО «Агентство «Книга-Сервис»,  
[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Подписной индекс: **36924**.

Printed in MIREA – Russian Technological  
University.

78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russian Federation.

Signed to print on August 31, 2022.

Format 60×90/8. Digital print.

C.p.l. 12.75.

100 copies. Order no. 750.

Subscription to the  
*Tonkie Khimicheskie Tekhnologii = Fine Chemical Technologies*  
printed version can be made through the *Kniga-Servis* Agency,  
[www.akc.ru](http://www.akc.ru).

Subscription index: **36924**.

