

Институт нефтехимии и катализа
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук

Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева

НАУЧНЫЕ ТРУДЫ

Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Том 3, № 1

Уфа
2025

УДК 547+544+544.47
ББК 24.2+24.5+24.544
Н34

*Печатается по решению Учёного Совета
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
(Протокол № 5 от 26.05.2023 г.)*

Редакционная коллегия:

доктор химических наук, доцент **Д. Ш. Сабилов** (*ответственный редактор*)
кандидат химических наук, доцент **И. С. Шепелевич** (*ответственный за выпуск*)
доктор химических наук, профессор **Б. И. Кутепов**
доктор химических наук, профессор **В. Р. Ахметова**
доктор химических наук, доцент **Л. В. Парфенова**
доктор химических наук, профессор **Г. Л. Шарипов**
доктор химических наук, профессор **Л. М. Халилов**

Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

Н34 Том 3, № 1 / отв. ред. Д. Ш. Сабилов. – Санкт-Петербург : Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2025. – 90 с.

ISBN 978-5-9909004-9-3

В первом номере третьего тома сборника научных трудов представлены достижения ученых Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук за первое полугодие 2025 года. Рассмотрены металлокомплексный и гетерогенный катализ, новые синтетические методы в органической и биоорганической химии, вопросы химии высоких энергий, физической химии и компьютерного моделирования.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области химии.

УДК 547+544+544.47
ББК 24.2+24.5+24.544

ISBN 978-5-9909004-9-3

© Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, 2025
© Издательство «Социально-гуманитарное знание», 2025

DOI: 10.15643/swipc-2025-1

Необычное действие дейтерирования растворителя на радиolumинесценцию нитрата тербия

А. М. Абдрахманов^{1*}, Л. Р. Якшембетова¹, Г. Л. Шарипов¹

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: abdr-73@ya.ru

Обнаружен эффект необычного влияния дейтерозамещения $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ на радиolumинесценцию ионов Tb^{3+} в водных растворах нитрата тербия, заключающийся в отсутствии увеличения интенсивности, характерного для дейтерирования при фотolumинесценции Tb^{3+} . В растворах хлорида тербия интенсивность радиolumинесценции Tb^{3+} , как и его фотolumинесценции, в D_2O на порядок выше, чем в H_2O . Отсутствие активации радиolumинесценции нитрата тербия в D_2O связано, по-видимому, с образованием при участии первичных продуктов радиолиза растворителя e_{aq}^- и D нитрит иона, эффективного тушителя возбужденных ионов $^*\text{Tb}^{3+}$. В присутствии акцепторов e_{aq}^- интенсивность радиolumинесценции иона тербия в D_2O увеличивается и становится одинаковой в растворах как нитрата, так и хлорида тербия, что связано с ингибированием реакций тушения e_{aq}^- люминесценции ионов тербия (в растворах TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$) и реакций образования нитрит иона, эффективного тушителя $^*\text{Tb}^{3+}$ (в растворах $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$).

Ключевые слова: ионы тербия(III), радиolumинесценция, гидратированный электрон, нитрит ион, D_2O , тушение и активация люминесценции

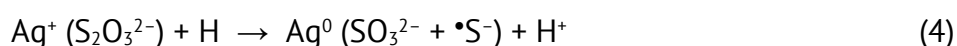
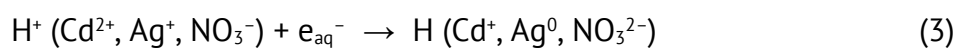
1. Введение

Радиolumинесценция (РЛ) ионов лантанидов Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Ce}, \dots, \text{La}$) в растворах находит применение в устройствах для детектирования ионизирующих излучений при мониторинге состояния окружающей среды [1], в медицинской диагностике и терапии [2], а также для разработки лазеров на накачке ионизирующими излучениями

[3, 4]. Важное значение для этих применений имеют выходы РЛ, т. е. количество фотонов, излучаемых на 100 эВ поглощаемой в среде энергии ионизирующего излучения. Как показано в работах [5-7], выходы РЛ ионов лантанидов (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Gd^{3+}) в растворах могут снижаться вследствие специфического тушения РЛ продуктами радиолиза растворителя (H , e_s^-), отсутствующего при фотолюминесценции (ФЛ), согласно реакциям:



Применением специфических акцепторов этих продуктов, таких как ионы H^+ , Cd^{2+} , Ag^+ , NO_3^- , $S_2O_3^{2-}$ можно добиться значительного (до 2-х раз) увеличения интенсивности РЛ этих ионов, благодаря реакциям захвата акцепторов [5-7]:



Интенсивность РЛ определяется не только выходом возбужденных состояний, но и выходом фотолюминесценции растворенного вещества. Принимая меры к устранению безызлучательной дезактивации возбужденных ионов, можно значительно увеличить интенсивность свечения. Например, известно, что на люминесценцию иона тербия оказывает большое влияние изотопное замещение групп OH на OD в координационной сфере иона. В тяжелой воде квантовый выход фотолюминесценции Tb^{3+} увеличивается примерно в 10 раз по сравнению с величиной, характерной для растворов в H_2O , и достигает значения 0.8 [8]. Исходя из вышеизложенного, целью данной работы было сравнительное исследование радиолюминесценции солей тербия в H_2O и D_2O , а также влияния на её интенсивность акцепторов продуктов радиолиза.

2. Экспериментальная часть

Для приготовления растворов использовали без дальнейшей очистки D_2O (99.8 %, Solvex-D) и соли $TbCl_3 \cdot 6H_2O$, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99,9 %, Lanhit LTD), $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$, $AgNO_3$ марки «хч». Радиолюминесценцию возбуждали в заполненной исследуемым раствором тонкостенной полиэтиленовой кювете объемом 2 мл с помощью коллимированного пучка излучения от микрофокусной рентгеновской трубки БСМ-1 с медным зеркалом анода под напряжением 45 кВ. Свет РЛ для регистрации его

спектра поступал на входную щель сканирующего монохроматора МДР-23, детектором свечения служил счетчик фотонов PCU-100. Спектры РЛ приведены без коррекции на спектральную чувствительность регистрирующей аппаратуры. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировались на спектрофлуориметре Fluorolog-3 ($\lambda^*=369$ нм), при этом были получены исправленные спектры ФЛ. Спектры поглощения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu 1800.

3. Результаты и их обсуждение

В работе рассмотрено влияние акцепторов e_{aq}^- и Н (D) на спектры и интенсивность РЛ и ФЛ иона Tb^{3+} в растворах $TbCl_3$ и $Tb(NO_3)_3$ в H_2O и D_2O . На рисунке 1 приведены спектры ФЛ 0.005 моль/л растворов хлорида и нитрата тербия в H_2O и D_2O . Использование концентрации не более 0.005 моль/л по тербию было продиктовано необходимостью минимизировать возможное влияние на выход РЛ иона NO_3^- (акцептора e_{aq}^-), вносимого в раствор вместе с Tb^{3+} в составе соли $Tb(NO_3)_3$. Замена растворителя, как в случае нитрата, так и в случае хлорида тербия приводит к увеличению интенсивности фотолюминесценции примерно в 10 раз, что согласуется с данными других исследователей [8, 9]. Для сольватированного иона Tb^{3+} характерное время жизни τ люминесцентного возбуждённого состояния 5D_4 (время высвечивания после возбуждения) в H_2O составляет 420–430 мкс, а в D_2O увеличивается и достигает 3.8–4.0 мс, приближаясь к естественному пределу, определяемому константой скорости излучательного перехода [8]. Указанное увеличение связано с уменьшением при дейтерировании растворителя эффективности безызлучательной дезактивации (размена энергии «большого» электронного кванта возбужденного состояния иона тербия на «мелкие» кванты колебаний ОН или OD групп окружающих ион молекул растворителя [8]). Для всех растворов $TbCl_3$ и $Tb(NO_3)_3$ добавки акцепторов ($CdCl_2$, $AgNO_3$) не влияли на интенсивность ФЛ и люминесцентное время жизни ионов Tb^{3+} .

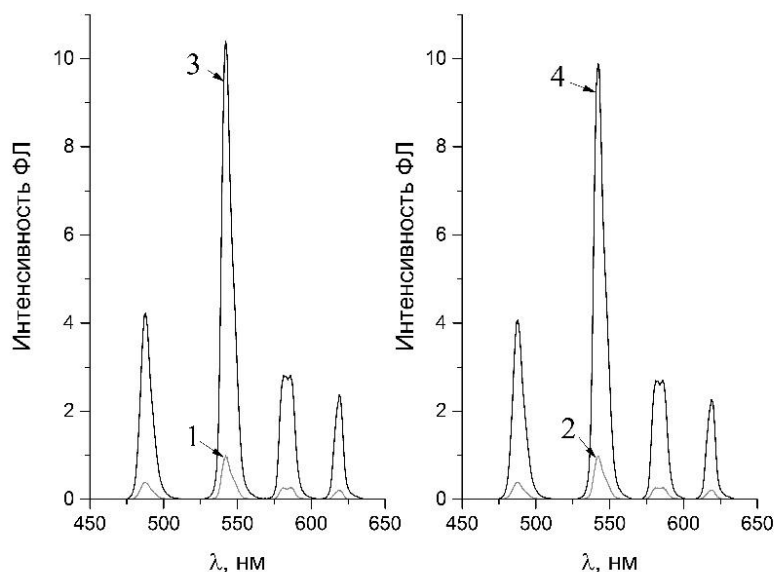


Рисунок 1 – Спектры ФЛ растворов: TbCl₃ в H₂O (1) и в D₂O (3), Tb(NO₃)₃ в H₂O (2) и в D₂O (4). Концентрация солей везде 0.005 моль/л, λ^{возб} = 369 нм

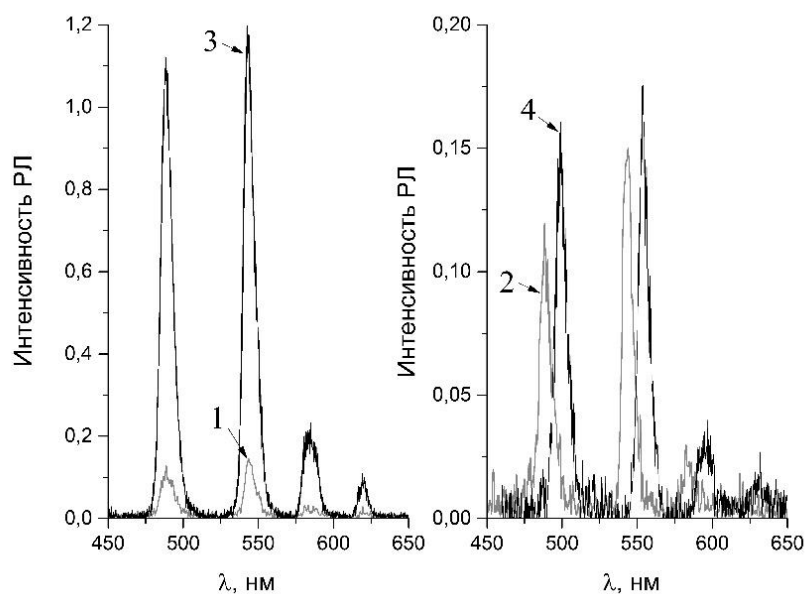
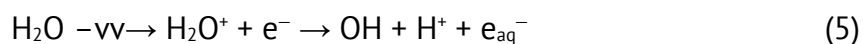


Рисунок 2 – Спектры РЛ растворов: TbCl₃ в H₂O (1) и в D₂O (3), Tb(NO₃)₃ в H₂O (2) и в D₂O (4). Концентрация солей – 0.005 моль/л, спектр (4) сдвинут вправо на 10 нм для наглядности

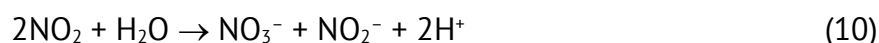
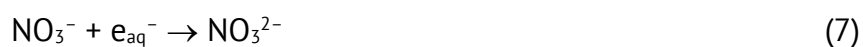
В случае хлорида тербия интенсивность РЛ, как и интенсивность ФЛ, в тяжелой воде выше на порядок, чем в H₂O. В случае же нитрата тербия замена растворителя

приводит к небольшому увеличению интенсивности (на 15-20 %). Мы полагаем, что эффект активирования РЛ в растворах $Tb(NO_3)_3$ в D_2O компенсируется тушением возбужденных ионов тербия продуктом радиолиза нитрат иона, а именно NO_2^- .

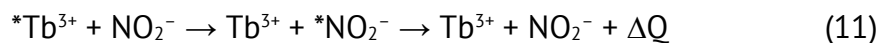
Радиохимическое образование NO_2^- описано в литературе следующими процессами. При прямом действии ионизирующего излучения на воду (или D_2O) образуются основные первичные продукты радиолиза воды: e_{aq}^- , $H(D)$, $OH(OD)$ [1]:



В присутствии нитрат иона происходит образование нитрит иона NO_2^- [10]:



Нитрит ион является эффективным тушителем люминесценции ионов $*Tb^{3+}$ [11,12]:



При замене H_2O на D_2O , вероятно, протекают аналогичные реакции. Таким образом, при радиолизе растворов нитрата тербия в D_2O увеличение выхода люминесценции $*Tb^{3+}$ при замене в сольватной оболочке иона H_2O на D_2O нивелируется генерацией эффективного тушителя эмиттера – нитрит иона. Причем генерация NO_2^- происходит с участием гидратированного электрона и в присутствии акцепторов e_{aq}^- она подавляется.

В присутствии специфических акцепторов e_{aq}^- , а именно ионов Cd^{2+} , Ag^+ , интенсивность РЛ ионов тербия в тяжеловодных растворах $Tb(NO_3)_3$ увеличивается в 4 и 10 раз соответственно (Рисунок 3). Действие акцепторов гидратированного электрона на РЛ раствора $TbCl_3$ в D_2O не так драматично, интенсивность растет не более чем на 10 %. Отметим, что в присутствии ионов серебра интенсивность РЛ иона Tb^{3+} в растворах $Tb(NO_3)_3$ и $TbCl_3$ в D_2O становится равной.

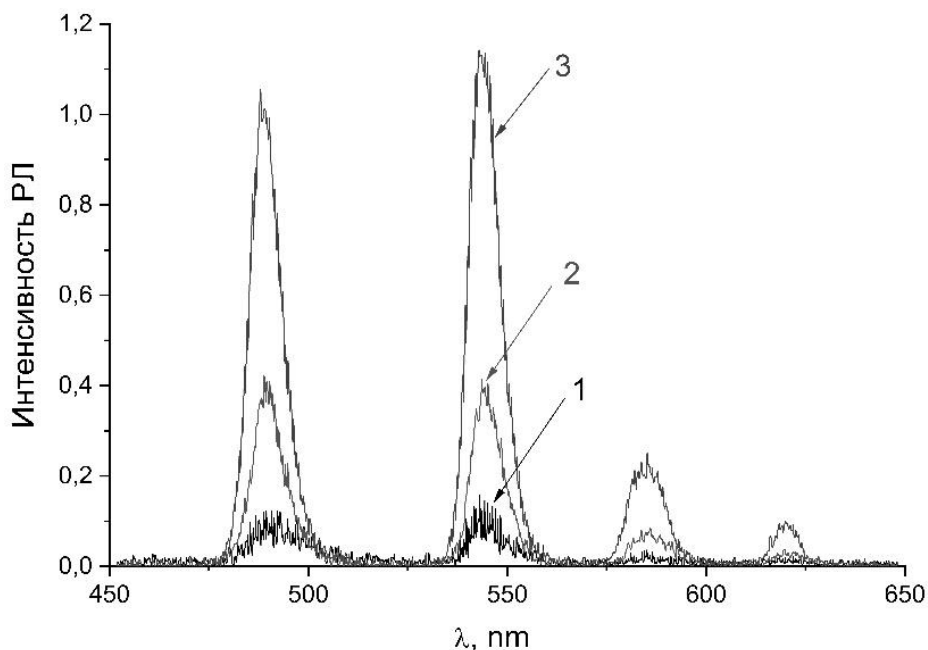


Рисунок 3 – Спектры РЛ раствора нитрата тербия в D_2O : без добавок (1), в присутствии добавок: 0.25 моль/л $CdCl_2$ (2), 0.25 моль/л $AgNO_3$ (3). $[Tb(NO_3)_3] = 0.005$ моль/л

По-видимому, данный эффект активации в случае $Tb(NO_3)_3$ обусловлен значительным снижением скорости генерации нитрит иона в результате акцептирования e_{aq}^- (а в случае Ag^+ и атомов Н) добавками, т. е. ингибирования реакций (7) и (9), и, как следствие, снятия тушения эмиттера люминесценции нитрит ионом. Между тем ранее было показано [5,7], что влияние акцепторов гидратированного электрона на РЛ растворов хлорида и нитрата тербия в обычной воде абсолютно одинаково.

Причины выявленных различий в действии дейтерирования растворителя на РЛ растворов нитрата и хлорида тербия пока не ясны и требуют дальнейшего исследования.

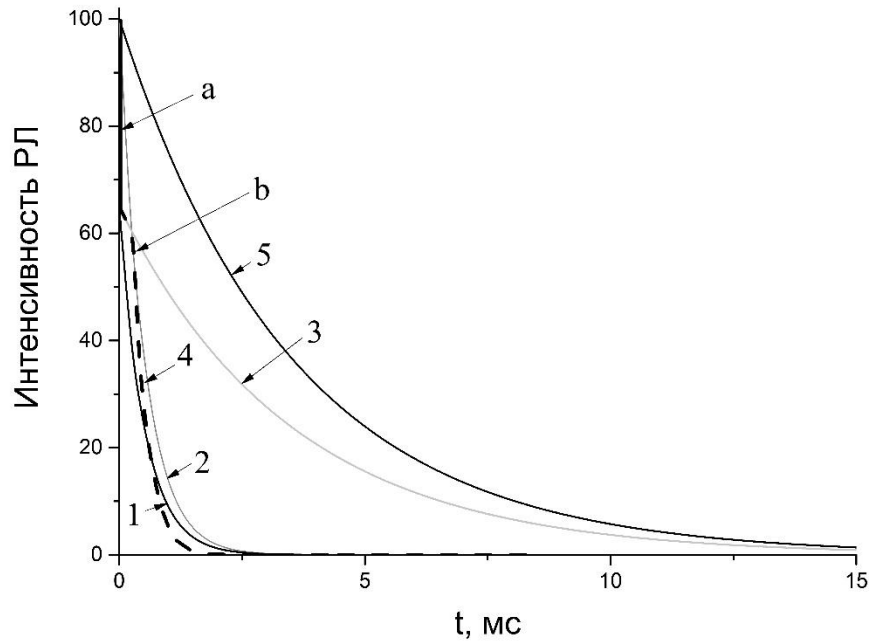


Рисунок 4 – Иллюстрация влияния тушителей на РЛ ионов тербия в растворах. Гипотетические кривые кинетики затухания РЛ ионов тербия в растворах: 1 – TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O , 2 – TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в H_2O в присутствии акцепторов гидратированного электрона, 3 – TbCl_3 в D_2O , 4 – $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в D_2O (пунктирная линия), 5 – TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ в D_2O в присутствии акцепторов гидратированного электрона. а – участок действия e_{aq}^- на $^*\text{Tb}^{3+}$, б – участок действия NO_2^- на $^*\text{Tb}^{3+}$

Вероятно, здесь сказываются пространственные и временные факторы генерации продуктов радиолитического распада в этих растворах. Можно схематично представить влияние тушителей люминесценции возбужденных ионов тербия при радиолитическом расходе следующим образом. На рисунке 4 представлены гипотетические кривые затухания РЛ ионов Tb^{3+} в H_2O и D_2O после их возбуждения с учетом влияния на $^*\text{Tb}^{3+}$ тушителей: e_{aq}^- и NO_2^- . Сопоставляя этот рисунок с данными по РЛ $^*\text{Tb}^{3+}$ в различных растворах, надо иметь в виду, что интенсивность РЛ пропорциональна площадям под приведенными на рисунке 4 кривыми затухания. Короткоживущие продукты радиолитического распада растворителя e_{aq}^- , H (D) тушат ионы $^*\text{Tb}^{3+}$ в расползающихся треках ионизирующих частиц, но так как время жизни $^*\text{Tb}^{3+}$ велико, особенно в D_2O , некоторая часть этих ионов выходит за пределы треков в объем раствора и дезактивируется с испусканием света, причем в D_2O с большим, чем в H_2O , излучательным выходом и соответственно τ кривой испускания света (Рисунок 4, кривые 1, 3). Вероятно, отчасти в связи с этим в растворах хлорида тербия в D_2O эффект от введения акцепторов гидратированного

электрона и атома D не значителен, хотя в полной мере эти процессы не объясняют наблюдаемый эффект (Рисунок 4, кривая 5).

В растворах нитрата тербия в результате образования в реакциях (7)–(10) нитрит иона происходит тушение NO_2^- возбужденных ионов тербия. Это тушение, в отличие от начального кратковременного (несколько микросекунд) тушения $^*\text{Tb}^{3+}$ гидратированным электроном, несколько «отложено» во времени и проявляется только при значительном увеличении времени жизни $^*\text{Tb}^{3+}$ в D_2O (Рисунок 4, кривая 4). Введение акцепторов гидратированного электрона приводит к ингибированию образования NO_2^- , а также к снятию тушения $^*\text{Tb}^{3+}$ непосредственно e_{aq}^- (Рисунок 4, кривая 5). Таким образом, в присутствии ионов Ag^+ , эффективных акцепторов e_{aq}^- и H (D) интенсивность РЛ $^*\text{Tb}^{3+}$ в растворах как нитрата, так и хлорида тербия в D_2O увеличивается, и становится одинаковой.

4. Заключение

Выявлен эффект необычного влияния замены растворителя $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ на РЛ нитрата тербия, заключающийся в отсутствии активирования люминесценции ионов Tb^{3+} , наблюдаемого при фотовозбуждении. Данный эффект вероятно связан с образованием при участии первичных продуктов радиолиза растворителя (e_{aq}^- и H (D)) нитрит иона, эффективного тушителя $^*\text{Tb}^{3+}$. В случае хлорида тербия интенсивность РЛ ионов Tb^{3+} , как и ФЛ, в D_2O на порядок выше, чем в H_2O . В присутствии акцепторов e_{aq}^- и D интенсивность радиолюминесценции иона тербия в D_2O увеличивается и становится одинаковой в растворах, как нитрата, так и хлорида тербия, что связано с ингибированием реакции тушения e_{aq}^- люминесценции ионов тербия (в растворах TbCl_3 и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$) и реакций образования нитрит иона, тушителя $^*\text{Tb}^{3+}$ (в растворах $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0025).

Спектрофотометрические исследования проводились на оборудовании Центра коллективного пользования «Агидель» Института нефтехимии и катализа (Уфимский федеральный научный центр РАН).

Литература

1. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. Москва: Наука, 1986. 440 с.
2. Ferro-Flores G., Ancira-Cortez A., Ocampo-García B., Meléndez-Alafort L. Molecularly Targeted Lanthanide Nanoparticles for Cancer Theranostic Applications // *Nanomaterials* (Basel). 2024. Vol. 14, № 3. P. 296.
3. Серёгина Е. А., Серёгин А. А., Тихонов Г. В. Радиолуминесцентные свойства трехвалентных лантанидов в уранилсодержащих растворах оксихлорида фосфора // *Химия высоких энергий*. 2014. Т. 48, № 6. С. 440–446.
4. Seregina E. A., Dyachenko P. P., Tikhonov G. V. Application of an Accelerator for Subthreshold Diagnostics of Active Liquid Media for Direct Nuclear Pumped Lasers // *Proc. of 14 Int. Conf. on Ion Beam Analysis/VI Europ. Conf. on Accelerators in Applied Research and Technology (IBA-14 / ECAART-6)*. Dresden, Germany, July 26-30, 1999. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research (NIM) B*. 2000. Vol. 161–163. P. 1022–1026.
5. Казаков В. П., Шарипов Г. Л. Радиолуминесценция водных растворов. Москва: Наука, 1986. 136 с.
6. Шарипов Г. Л., Казаков В. П. О дезактивации гидратированными электронами ионов Tb^{3+} , возбуждаемых при радиолитзе // *Известия АН СССР. Сер. хим.* 1979. № 1. С. 254.
7. Sharipov G. L., Abdrakhmanov A. M., Gareev B. M., Yakshembetova L. R. On the Specific Quenching of Radio-luminescence of Tb^{3+} Ions in Aqueous Solutions by Hydro-gen Atom // *High Energy Chemistry*. 2024. Vol. 58, № 2. Pp. 260–264.
8. Kropp J. L., Windsor M. W. Luminescence and energy transfer in solutions of rare earth complexes. I. Enhancement of fluorescence by deuterium substitution // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 42. P. 1599–1608.
9. Kropp J. L., Windsor M. W. Luminescence and energy transfer in solutions of rare earth complexes. II. Studies of the solvation shell in europium(III) and terbium(III) as a function of acetate concentration // *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71. P. 477–482.
10. Ершов Б. Г., Пикаев А. К., Рябчикова Г. Г., Спицын В. И. О механизме радиолитза разбавленных водных растворов нитратов // *Доклады АН СССР*. 1964. Т. 159, № 6. С. 1357–1360.
11. Tanaka F., Ishibashi T., Okamoto M. Kinetics and mechanism for luminescence quenching of lanthanide ions by the nitrite ion in aqueous solution. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1993. Vol. 74, № 1. P. 15–19.
12. Шарипов Г. Л., Якшембетова Л. Р., Абдрахманов А. М., Тухбатуллин А. А., Гареев Б. М. О механизме тушения сонолюминесценции иона Tb^{3+} в водных растворах ионами NO_3^- и NO_2^- // *Известия УНЦ РАН*. 2018. № 4. С. 48–54.

Unusual effect of solvent deuteration on the terbium nitrate radioluminescence

A. M. Abdrakhmanov*, L. R. Yakshembetova¹, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: abdr-73@ya.ru

An unusual effect of deuterium substitution $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$ on the radioluminescence of Tb^{3+} ions in aqueous solutions of terbium nitrate was discovered, consisting in the absence of an increase in intensity, deuteration characteristic during Tb^{3+} photoluminescence. In solutions of terbium chloride, the intensity of Tb^{3+} radioluminescence, as well as its photoluminescence, in D_2O is an order of magnitude higher than in H_2O . The absence activation of terbium nitrate radioluminescence in D_2O is apparently associated with the nitrite ion formation (an effective quencher of excited $^*\text{Tb}^{3+}$ ions) with the participation of solvent radiolysis primary products e_{aq}^- and D . In the presence e_{aq}^- and D acceptors, the intensity of terbium ion radioluminescence in D_2O increases and becomes the same in solutions of both terbium nitrate and chloride, which is associated with the inhibition of the quenching reactions of e_{aq}^- luminescence of terbium ions (in solutions of TbCl_3 and $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$) and the reactions of formation of the nitrite ion, an effective quencher of $^*\text{Tb}^{3+}$ (in solutions of $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$).

Keywords: terbium(III) ion, radioluminescence, solvated electron, nitrite ion, D_2O , luminescence quenching and activation

DOI: 10.15643/swipс-2025-2

Дизайн металлсодержащих цитостатиков на основе нафтола-2 и хинолинола-6

Э. М. Галимова, В. Р. Ахметова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: vnirara@mail.ru

Разработан дизайн цитостатических соединений на основе моно- и биядерных металлокомплексов меди(II) с диметиламинотетра-нафтольными и хинолинольными лигандами. В синтезе медных комплексов использованы соли меди с различными анионами: Cl, Br, OAc. Показано, что биядерный комплекс с анионом Br ингибирует развитие микроорганизмов *Candida albicans* и *Cryptococcus neoformans*, тогда как моноядерные комплексы меди с ацетатными анионами проявляют цитотоксическую активность в отношении клеток *Jurkat*, *K562*, *U937*, *MDA-MB-231*, *MCF7*, *T47D*.

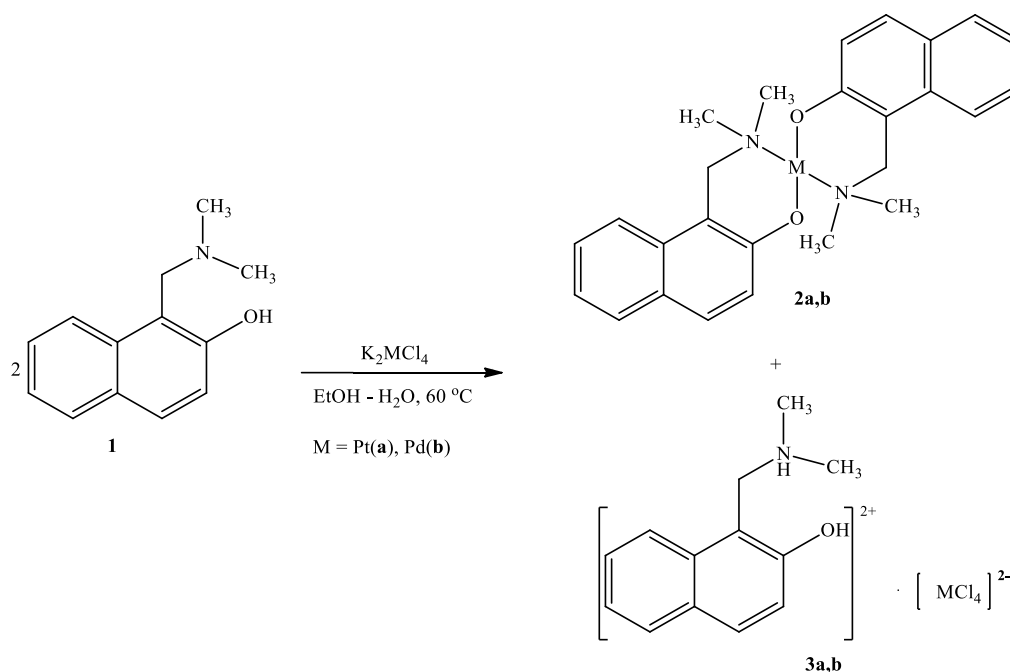
Ключевые слова: медные(II) комплексы, металлоаксазины, нафтол-2, хинолинол-6, комплексообразование, цитостатики

Металлосодержащие соединения играют важную роль во многих процессах поддержания жизни. Хорошо известны природные порфириновые комплексы металлов – Fe-содержащий гемоглобин, который является переносчиком кислорода в кровеносном русле, Mg-содержащий хлорофилл, играющий ключевую роль в фотосинтезе и Co-содержащий витамин B12, являющийся ферментативным катализатором [1].

В медицинской практике также применяют металлосодержащие лекарственные средства. На сегодняшний день в большинство схем химиотерапии входят препараты, влияющие на синтез ДНК в клетке [2]. Так, с успехом применяются платиносодержащие препарат цисплатин и его производные, которые высокоэффективны в отношении солидных опухолей, таких как наследственная онкологическая патология – рак молочной железы и яичников из-за мутаций в генах

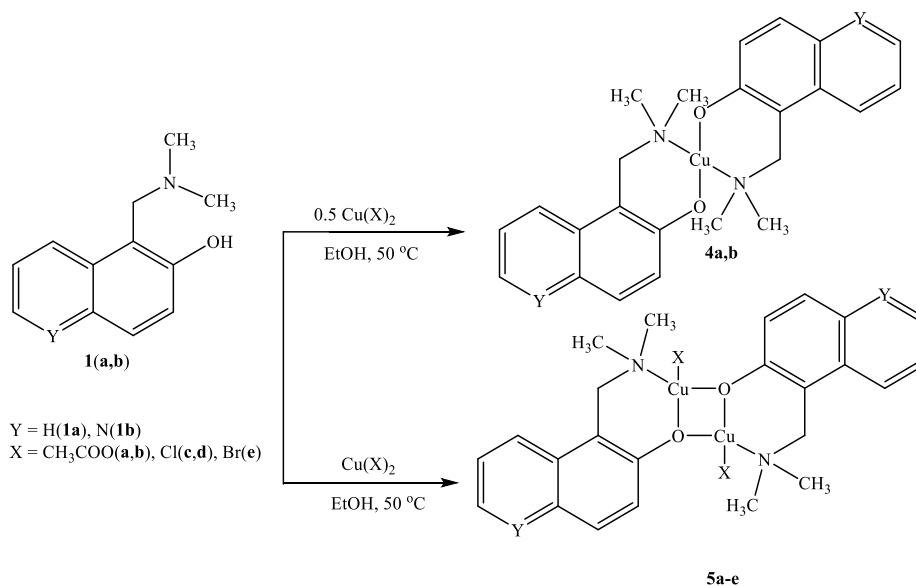
системы репарации ДНК. Однако в связи с высокими скоростями опухолевой клональной селекции, клетки новообразований достаточно быстро приобретают устойчивость к агентам, повреждающим их геном. Поэтому сегодня усилия многих исследователей направлены на поиск эффективных таргетных соединений с селективной токсичностью, которые могли бы более результативно воздействовать на злокачественные новообразования. К числу таких перспективных соединений относятся медьсодержащие молекулы – Casioreinas, проявляющие значительную цитотоксическую активность *in vitro* и *in vivo* и находящиеся на данный момент на первой стадии клинических испытаний [3].

Ранее нами было показано, что комплексы платины и палладия с 2-диметиламинометилнафтольным лигандом **1** проявляют высокую цитотоксичность к цисплатинрезистентной линии клеток A2780cis, будучи более эффективными, чем цисплатин, что свидетельствует о высоком противоопухолевом потенциале этих молекул [4].



В продолжение этих исследований нами разработан дизайн низкомолекулярных Cu-содержащих координационных соединений с лигандами 1-(N,N-диметиламинометил)-нафтола-2 (**1a**) и 1-(N,N-диметиламино)метил-хинолинола-6 (**1b**). Следует отметить, что структура соединений **1a,b** сходна с аминотил-хинолиноловым фрагментом молекулы топотекана [5,6], эффективного противоопухолевого лекарственного средства. С учетом этого, появляется

возможность смоделировать эффективные новые цитостатики и оценить влияние атомов меди на цитотоксическую активность.



Варьируя анионную часть в комплексах меди (II), были получены моно- и биядерные N, O-комплексы меди **4a,b** и **5a-e** реакцией аминопроизводного нафтола-2, хинолона-6 с моногидратом ацетата, хлорида, бромиды меди (II) практически с количественным выходом. Комплексы надежно доказаны методом РСА.

Соединение с анионами Br **5e** проявило активность в отношении *Candida albicans* и *Cryptococcus neoformans*. В то же время соединения **1a,b**, **4a,b** и **5a,b** изучены на цитотоксическую активность *in vitro* в отношении клеток Jurkat, K562, U937, MDA-MB-231, MCF7, T47D и HEK293 (Таблица 1) [5].

Таблица 1 – Цитотоксическая активность синтезированных соединений в отношении культур опухолевых клеток (Jurkat, K562, U937, MDA-MB-231, MCF7, T47D, HEK293) (μM) [5]

Соединения	CC ₅₀ , μM						
	Jurkat	K562	U937	MDA-MB-231	MCF7	T47D	HEK293
1a	0.3737± 0.0341	0.3431± 0.0262	0.4258± 0.0411	2.537± 0.7321	0.771± 0.0154	0.654± 0.0745	0.987± 0.0816
1b	0.4944± 0.0411	0.4563± 0.0383	0.5384± 0.0495	3.474± 0.6745	0.356± 0.0857	0.445± 0.0843	1.234± 0.0534
4a	0.0291± 0.0025	0.0274± 0.0019	0.0361± 0.0032	1.056± 0.2345	0.093± 0.0041	0.076± 0.0012	0.816± 0.0045

Продолжение Таблицы 1

4b	0.0214± 0.0019	0.0196± 0.0017	0.0311± 0.0028	1.037± 0.0866	0.067± 0.0099	0.039± 0.0015	0.517± 0.0025
5a	0.0811± 0.0079	0.0758± 0.0071	0.0879± 0.0083	3.096± 0.0179	0.104± 0.0022	0.102± 0.0068	1.015± 0.0197
5b	0.0786± 0.0074	0.0743± 0.0068	0.0813± 0.0078	2.091± 0.0665	0.099± 0.0451	0.087± 0.0311	1.011± 0.0316
Камптотецин	0.1233± 0.0035	0.0755± 0.0047	0.6821± 0.0025	2.1632± 0.0355	2.0391± 0.3392	2.2074± 0.3535	0.7822± 0.0435
Топотекан	0.127± 0.0071	0.1450± 0.0089	1.1± 0.0180	0.437± 0.0085	0.180± 0.0027	0.117± 0.0026	0.475± 0.0034
Цисплатин	0.691± 0.023	0.544± 0.065	0.962± 0.076	1.4± 0.0220	0.311± 0.013	0.245± 0.033	0.995± 0.0313

В результате установлено, что цитотоксическая активность исследуемых соединений выше препарата сравнения цисплатина, камптотецина и топотекана. Следует отметить, что цитотоксическая активность 1-(N,N-диметиламино)метил-нафтола-2 **1a** больше 1-(N,N-диметиламино)метил-хинилинола-6 **1b** для линий Jurkat, K562 и U937, но при анализе клеток РМЖ (MDA-MB-231, MCF7 и T47D) соединение **1b** несколько более эффективно, чем **1a**. При этом цитотоксичность синтезированных медных комплексов **4a,b** и **5a,b** в каждой паре соединений на основе этих двух лигандов существенно выше, чем соединений **1a,b** для всех взятых в исследование клеточных линий. Причем более активны комплексы с лигандом 1-(N,N-диметиламино)метил-хинилинола-6 **1b**. Из таблицы 1 видно, что с увеличением количества атомов меди в комплексах, цитотоксическая активность уменьшается в следующем ряду **2b** > **2a** > **3b** > **3a**.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0041, FMRS-2025-0037).

Литература

1. Sanders J.K.M. The Porphyrin Handbook. V. 3. / ed. Radish K.M., Smith K.M. New York: Academic Press., 2000. 347 p.
2. Cheung-Ong K., Giaever G., Nislow C. DNA-Damaging Agents in Cancer Chemotherapy: Serendipity and Chemical Biology // Chemistry & Biology. 2013. V.20. P. 648-659.
3. Serment-Guerrero J., Bravo-Gomez M. E., Lara-Rivera E., Ruiz-Azuara L. Genotoxic assessment of the copper chelated compounds casiopeinas: clues about their mechanisms of action // J. Inorg. Biochem. 2017. V. 166. P. 68-75.

4. Akhmetova V.R., Bikbulatova E.M., Mescheryakova E.S., Gil'manova E.N., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A. Synthesis, crystal structure, and in vitro evaluation of the anticancer activity of new Pt(Pd) complexes with 1-[(dimethylamino)methyl]-2-naphthol ligand // *Metallomics*. 2021. V. 13. mfab063.
5. Akhmetova V. R., Galimova E.M., Mescheryakova E. S., Dzhemileva L.U., Dzhemilev U.M., D'yakonov V.A. Mono- and binuclear complexes of copper(II) with dimethylaminomethyl derivatives of 2-naphthol and 6-quinolinol: synthesis and in vitro study of antitumor properties // *Metallomics*. 2023. V. 15. mfad037. DOI: 10.1093/mtomcs/mfad037.
6. Патент РФ № 2 447 076. Способ получения топотекана: / Назаренко А.Б., Ивченко А.Н., Федоров В.Е. Заявл. 12.09.2010. Опубл. 10.04.2012. Бюл. 10. 8 с.

Design of metal-containing containing cytostatics based on naphthol-2 and quinalinol-2

E. M. Galimova, V. R. Akhmetova*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: vnirara@mail.ru

The design of cytostatic compounds based on mono- and binuclear copper(II) metallocomplexes with dimethylaminomethyl-naphthol and quinolinol ligands has been developed. Copper salts with various anions, Cl, Br, OAc, have been used in the synthesis of copper complexes. It has been shown that the binuclear complex with the Br anion inhibits the development of *Candida albicans* and *Cryptococcus neoformans* microorganisms, while mononuclear copper complexes with acetate anions exhibit cytotoxic activity against *Jurkat*, *K562*, *U937*, *MDA-MB-231*, *MCF7*, *T47D* cells.

Keywords: copper(II) complexes, metallo-oxazines, naphthol-2, quinolinol-6, complexation, cytostatics

DOI: 10.15643/swirc-2025-3

Применение фотоконверсионной пленки при выращивании огурцов в закрытом грунте

Б. М. Гареев*, Г. Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: gareev-bulat@yandex.ru

Исследованы оптические свойства пленки, изготовленной из полиметилметакрилата с добавлением органического люминофора 9,10-дифенилантрацена. Пленка демонстрирует характерный спектр поглощения дифенилантрацена в диапазоне 345-420 нм и спектр фотолюминесценции в видимом диапазоне 410-550 нм. Созданная пленка была применена для покрытия поверхности теплицы из поликарбоната, используемой для выращивания огурцов в регионах с коротким световым днем в весенне-летний период. Исследования показали, что использование данной пленки для покрытия поверхности теплицы ускоряет созревание огурцов на 8-12 дней по сравнению с огурцами, выращенными в контрольной теплице без подобного покрытия, при условии одинаковых параметров выращивания.

Ключевые слова: естественный свет; полиметилметакрилат; 9,10-дифенилантрацен; теплицы; огурцы

Освещение играет ключевую роль в ходе вегетативного роста растений в природе [1-4]. При недостатке света происходит замедление всех биологических процессов, вплоть до остановки роста [5]. Например, такую картину можно наблюдать при выращивании овощей в теплицах в зимний период, когда световой день не превышает 7-9 часов. В северных широтах интенсивность солнечного света недостаточна для светолюбивых культур. В связи с этим для тепличного овощеводства создают фотоконверсионные пленки и покрытия [6]. Такие пленки обладают

возможностью преобразования света, поглощая излучение на одном диапазоне длин волн естественного света и переизлучая его на другом [7-11]. Тепличные пленки, содержащие флуоресцентные пигменты, могут оказывать влияние на фотоморфогенез растений [12]. Много делается для разработки новых тепличных пленок и покрытий с оптическими свойствами, адаптированными для оптимизации роста и развития растений. Новые фотоконверсионные пленки, содержащие флуоресцентные пигменты, могут смещать ультрафиолетовое излучение в синий или красный свет, или зеленое излучение в красный свет [13]. Важными параметрами для этого вида пленок являются общее пропускание света, его спектральное распределение, флуоресцентный эффект и его фотостабильность [13-14].

Целью данного исследования является проверка возможности применения для выращивания огурцов фотоконверсионной пленки, полученной на основе полиметилметакрилата (ПММА), в состав которой включен органический люминофор 9,10-дифенилантрацен (ДФА). Данный выбор обусловлен тем, что для ДФА квантовый выход люминесценции равен единице, т.е. переизлучается практически весь поглощенный свет. Другим важным свойством для данного люминофора является способность поглощать свет в области 355-400 нм и переизлучать в видимую область спектра с максимумом полосы в районе 415-440 нм. Хлорофилл в данной области имеет интенсивную полосу поглощения. Мы предположили, что фотоны света, поглотившись ДФА в той части спектра, которая не очень интенсивно поглощается хлорофиллом, но будучи переизлученными в область максимального его поглощения, будут способствовать более интенсивному фотосинтезу и ускорению роста растений.

Для приготовления пленки из полиметилметакрилата брали 1 л хлороформа (чда), в котором предварительно растворяли 0.05 г 9,10-дифенилантрацена. К данному раствору при постоянном перемешивании добавляли 100 г ПММА и перемешивали до полного растворения. Полученный раствор равномерно распыляли на предварительно обезжиренную поверхность арочной каркасной теплицы «Эконом» размерами 4×3×2.1 м с прозрачным сотовым поликарбонатом толщиной 4 мм, площадью 37.6 м². В качестве контроля использовали аналогичную теплицу без дополнительного пленочного покрытия. Для чистоты эксперимента в обе теплицы был насыпан универсальный торфяной грунт в соотношении (1:1) к почве (ООО «Сокол», Россия) с нейтральным pH = 6.5. Кислотность почвы определяли цифровым pH-метром pH-150M («Теплоприбор», Россия).

Спектры поглощения аналогичной пленки, приготовленной на кварцевой подложке, с толщиной, равной толщине пленки на теплице (0.05 мм), регистрировали спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 750 UV/VIS (Япония). Спектры фотолюминесценции (ФЛ) регистрировали спектрофлуориметром Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon, Франция). Объектами исследований служили тепличные гибридные огурцы (*Cucumis sativus*) сорта «Проликс». Все растения подвергались одинаковым контролируемым условиям, т. е. 12-17 часовой фотопериод, температура воздуха поддерживалась на уровне 18-30 °С в автоматическом режиме с помощью цифрового термостата (Lotus Technology, ХН-W1209), относительная влажность воздуха составляла 60-70 %. Измерения температуры и влажности воздуха проводили гигрометром ВИТ-1 (Стеклоприбор, Россия). Ростовые параметры растений (в т. ч. длина стеблей, площадь листьев и плоды) оценивали классическими методами [15].

На рисунке 1 приведены оптические свойства полученной пленки. Спектр поглощения в видимой области представлен максимумами при 345, 361, 374 и 400 нм (Рисунок 1а, спектр 2). Спектр 1 – пленка на кварцевой подложке без ДФА. Полученный спектр ФЛ пленки представляет собой полосу от 400 до 550 нм с характерными максимумами при 417, 438, 464 и 496 нм. В этой области спектра у хлорофилла есть полоса интенсивного поглощения [16]. Можно предположить, что попадание данного переизлученного света на растения будет способствовать ускорению их роста.

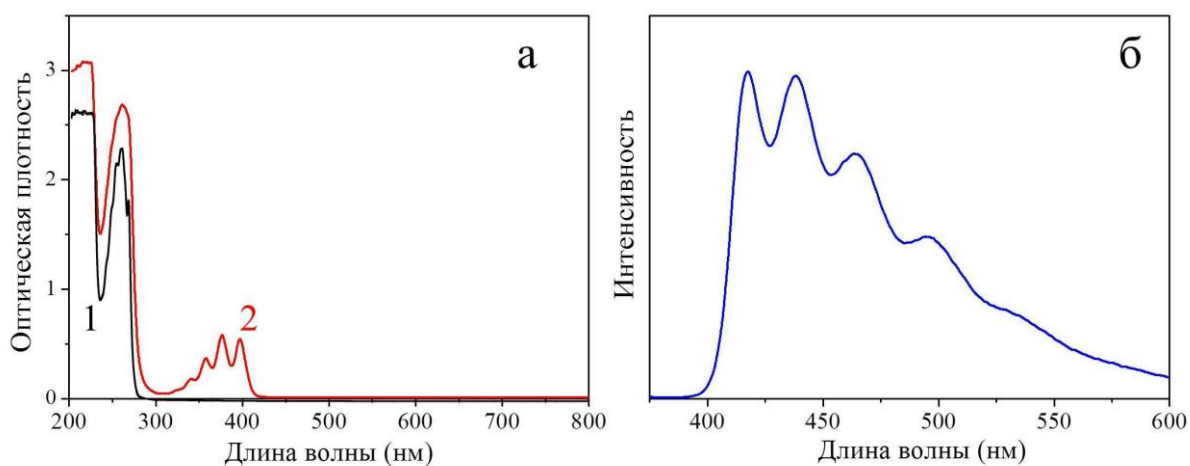


Рисунок 1 – Оптические свойства полученной пленки. а - спектры поглощения: 1 – чистая пленка, 2 – пленка с ДФА; б – спектр фотолюминесценции пленки с ДФА ($\lambda_{\text{возб}} = 361 \text{ нм}$)

Эксперименты по апробации данной гипотезы были проведены на гибридных огурцах сорта «Проликс». Для этого в обе теплицы были посажены семена огурцов на одинаковых расстояниях (по 35 см между саженцами и 45 см между рядами) с глубиной посадки 1.5 см. Первая теплица была покрыта тонкой пленкой с ДФА, вторая была без покрытия, служила контролем. На рисунке 2 приведены фотографии саженцев огурцов в обеих теплицах на 30 день вегетации. Видно, что в теплице с пленочным покрытием из ПММА с ДФА рост стеблей огурцов более интенсивен. В таблице 1 приведены усредненные ростовые параметры стеблей, время цветения и плодоношения в ходе всего вегетативного периода, измеренные с интервалом 14 дней.

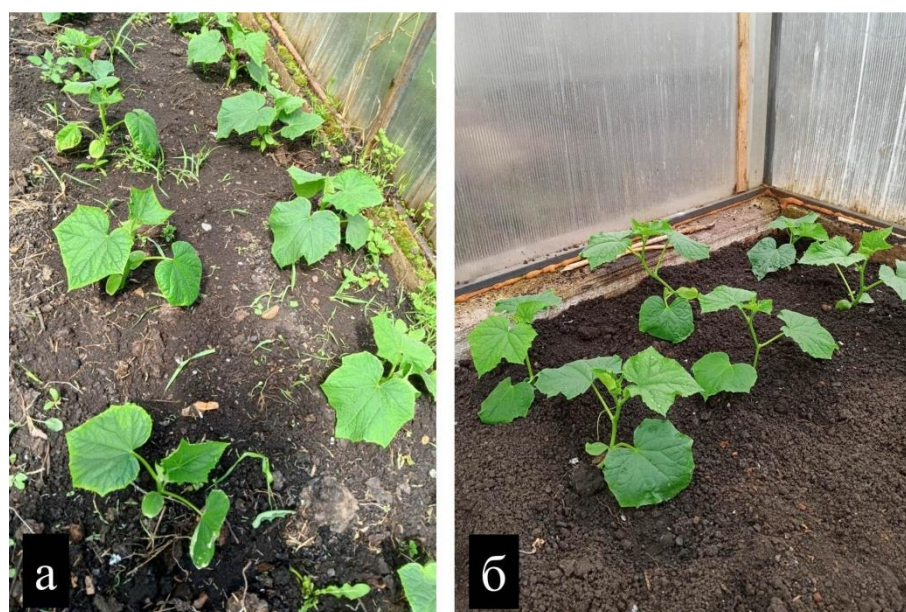


Рисунок 2 – Фотографии саженцев огурцов в теплице: а – контрольная теплица, б – теплица с покрытием ДФА (30-й день вегетации)

Таблица 1 – Усредненные ростовые параметры саженцев огурцов в теплице с пленочным покрытием, содержащим ДФА и в аналогичной теплице без покрытия (контроль)

Время, дни	Высота стеблей огурцов		Количество цветков		Количество плодов, шт. (средний вес 1 огурца, г)	
	Теплица с покрытием ДФА	Контроль	Теплица с покрытием ДФА	Контроль	Теплица с покрытием ДФА	Контроль
1	0	0	0	0	0	0
14	5,3	5,1	0	0	0	0
28	16,7	12,3	0	0	0	0
42	31,3	22,1	0	0	0	0

Продолжение Таблицы 1

56	63,8	42,7	12	7	0	0
70	92,5	64,4	30	19	3	0
84	130,2	96,3	63	46	14	5
98	151,4	130,5	87	62	30 (92)	11 (81)
112	164,7	152,4	102	88	46 (96)	29 (94)
126	170,1	164,2	124	112	58 (95)	47 (93)



Рисунок 3 – Фотографии саженцев и плодов огурцов: а – пленочное покрытие с ДФА, б – плоды огурцов из теплицы с пленочным покрытием, в – плоды из контрольной теплицы

Как можно видеть, стебли огурцов растут быстрее в теплице, покрытой пленкой с ДФА, опережая в среднем на 15-20 см контрольные саженцы (Рисунок 3). Зеленая масса стеблей, в том числе листья, больше в теплице с пленкой из ДФА. Первые бутоны цветков появляются на 7-10 дней раньше, опережая по общему количеству цветков в среднем на 15-25 единиц контрольную группу. Плодоношение начинается на 8-12 дней раньше, опережая контрольные саженцы в среднем на 16-22 плода за последние 4 недели. На рисунке 3 приведены фотографии саженцев огурцов и плодов из обеих теплиц. Плоды собраны на 98 день вегетации, видно, что размеры и формы огурцов

идентичны, лишь незначительно различается средний вес огурцов на 10-15 г. В последующие недели средний вес огурцов практически выравнивается (Таблица 1). Мы полагаем, что это связано с продолжительностью светового дня в конце вегетативного периода, который составил более 17 часов, по сравнению с 11 часами в начале вегетации (Рисунок 4).

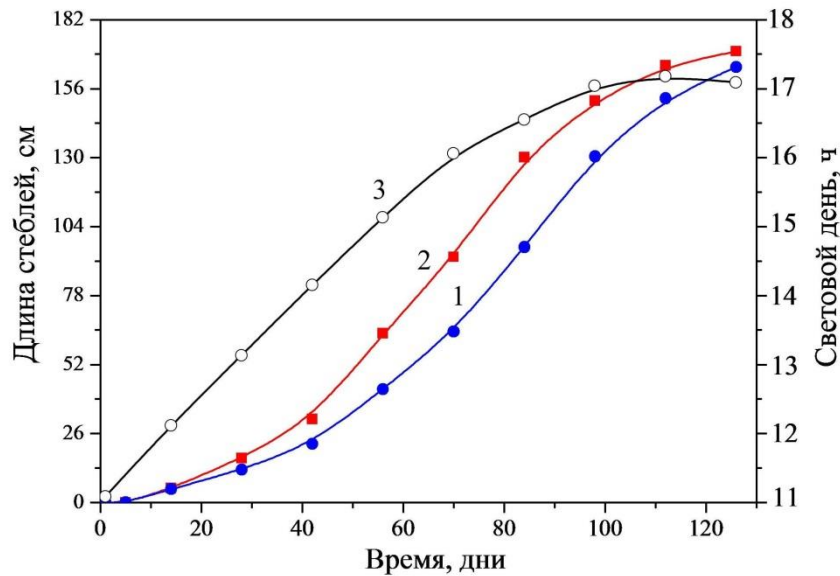


Рисунок 4 –Зависимости длины стеблей огурцов от времени вегетации: 1 – теплица без покрытия, 2 – теплица с пленочным покрытием + ДФА; 3 – продолжительность светового дня за вегетативный период

На этом рисунке приведены зависимости длины стеблей огурцов, выращенных в теплицах, от времени вегетации. Заметно, что после 100 дней с начала вегетации, разница между высотой стеблей огурцов, выращенных с пленочным покрытием с ДФА и без покрытия, непрерывно сокращается, а после 128 дня разница между ними практически исчезает. К этому времени продолжительность светового дня (Рисунок 4, график 3) достигает своего максимума – более 17 часов. Следовательно, положительное влияние фотоконверсионной пленки проявляется в период короткого светового дня.

Таким образом, проведены исследования оптических свойств пленки, изготовленной из полиметилметакрилата с добавлением органического люминофора 9,10-дифенилантрацена. Пленка обладает характерным спектром поглощения дифенилантрацена в диапазоне 345-420 нм и спектром фотолюминесценции в видимой области спектра 410-550 нм. Установлено, что использование данной пленки

для покрытия поверхности теплицы ускоряет созревание огурцов на 8-12 дней по сравнению с огурцами, выращенными в контрольной теплице без подобного покрытия, при условии одинаковых параметров выращивания.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FMRS-2025-0025).

Литература

1. Kim Y.J., Kim H.M., Jeong B.R., Lee H.J., Hwang S.J. Ice plant growth and phytochemical concentrations are affected by light quality and intensity of monochromatic light-emitting diodes // *Hortic. Env. Biot.* 2018. V. 59. P. 529–536.
2. Singh S., Agrawal S.B., Agrawal M. Role of light in plant development // *International journal of plant and environment.* 2015. 1 (1). P. 43–56.
3. Monostori I., Heilmann M., Kocsy G., Rakszegi M., Ahres M., Altenbach S.B., Szalai G., Pál M., Toldi D., Sarkadi L.S., Harnos N., Galiba G., Darko E. LED lighting - modification of growth, metabolism, yield and flour composition in wheat by spectral quality and intensity // *Frontiers in plant science.* 2018. V. 9. P. 605.
4. Kyriacou M.C., Roupheal Y., Di Gioia F., Kyriatzis A., Serio F., Renna M., De Pascale S., Santamaria P. Micro-scale vegetable production and the rise of microgreens // *Trends food sci technol.* 2016. V. 57. P. 103–115.
5. Deepika A., Ankit S.S., Amarjeet S. Dark-induced hormonal regulation of plant growth and development // *Frontiers in plant science.* 2020. V. 11. P. 581666.
6. Gudkov S.V., Simak A.V., Bunkin N.F., Shafeev G.A., Astashev M.E., Glinushkin A.P., Grinberg M.A., Vodeneev V.A. Development and application of photoconversion fluoropolymer films for greenhouses located at high or polar latitudes // *J. Photochem. Photobiol. B.* 2020. 213. P. 112056.
7. Paradiso R., Proietti S. Light-quality manipulation to control plant growth and photomorphogenesis in greenhouse horticulture: the state of the art and the opportunities of modern LED systems // *Journal of Plant Growth Regulation.* 2021. 11. P. 326.
8. Park Y., Runkle E.S. Spectral-conversion film potential for greenhouses: utility of green-to-red photons conversion and far-red filtration for plant growth // *PLoS ONE.* 2023. 18(2). e0281996.
9. Yang X., Xu H., Shao Li, Li T., Wang Y., Wang R. Wang response of photosynthetic capacity of tomato leaves to different LED light wavelength // *Environmental and Experimental Botany.* 2018. V. 150. P. 161–171.
10. Wang J., Lu W., Tong Y., Yang Q. Leaf Morphology, photosynthetic performance, chlorophyll fluorescence, stomatal development of lettuce (*Lactuca sativa* L.) exposed to different ratios of red light to blue light // *Front Plant Sci.* 2016. V. 7. P. 71.
11. Zheng L., Van Labeke M.-C. Long-term effects of red- and blue-light emitting diodes on leaf anatomy and photosynthetic efficiency of three ornamental pot plants // *Front Plant Sci.* 2017. V. 8. 825.
12. De Salvador F. R., Mugnoz G. Scarascia, Vox G., Schettini E., Mastroianni M., Jaoude M. B. Innovative photoselective and photoluminescent plastic films for protected cultivation // *Proceedings of the*

- international symposium on high technology for greenhouse system management, 2008. V. 1-2, № 801. P. 115–122.
13. Espi E., Salmeron A., Fontecha A., Garcia Y., Real A. I. Plastic films for agricultural applications // Journal of plastic film Sheeting. 2006. V. 22, № 2. APR. P. 85–102.
 14. Shen L., Yin X. Solar spectral management for natural photosynthesis: from photonics designs to potential applications // Nano Convergence. 2022. 9. 36.
 15. Mokronosova A.T. Small Workshop on Plant Physiology. Moscow State University: Moscow, Russia, 1994. 184 p.
 16. Hedayatifar L., Irani E., Mazarei M., Rasti S., Azar Y.T., Rezakhani A., Mashaghi A., Shayeganfar F., Anvari M., Heydari T., Tabar A.R., Nafari N., Vesaghi M., Asgari R., Tabar M.R.R. Optical absorption and electronic spectra of chlorophylls a and b // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 109778–109785.

Application of photoconversion film in growing cucumbers in closed ground

B. M. Gareev*, G. L. Sharipov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: gareev-bulat@yandex.ru

Optical properties of a film made of poly(methyl methacrylate) with the addition of organic phosphor 9,10-diphenylanthracene were studied. The film demonstrated a characteristic absorption spectrum of diphenylanthracene in the range of 345-420 nm and a photoluminescence spectrum in the visible range of 410-550 nm. The developed film was used to cover the surface of a polycarbonate greenhouse used for growing cucumbers in regions with short daylight hours in the spring and summer. Studies have shown that using this film to cover the surface of a greenhouse accelerates the ripening of cucumbers by 8-12 days compared to cucumbers grown in a control greenhouse without such a coating, provided that the growing parameters are the same.

Keywords: natural light, poly(methyl methacrylate), 9,10-diphenylanthracene, greenhouses, cucumbers

DOI: 10.15643/swipс-2025-4

Цеолиты LSX: синтез, свойства и применение

Г. Ф. Гариева¹, А. Х. Ишкильдина², О. С. Травкина^{2,3*}, Б. И. Кутепов^{2,3}

¹ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»
Россия, Республика Башкортостан, 453203 г. Ишимбай, ул. Левый Берег, 6.

²Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
Россия, Республика Башкортостан, 450064 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

Email: simchanka@mail.ru

Обзор литературных данных по синтезу, свойствам и области применения цеолита LSX.

Ключевые слова: цеолит LSX, адсорбция, синтез, кристаллизация, алюминат натрия, силикат натрия, алюмосиликатный гидрогель, старение геля, ионный обмен, разделение газов

Эффективность использования того или иного цеолита в адсорбционных процессах определяется, в основном, природой и содержанием катионов, компенсирующих отрицательный заряд каркаса и способных к обмену на другие катионы, а также характеристиками пористой структуры. Преимущество цеолита LSX перед цеолитами типа А и X заключается в том, что в нем сочетаются открытая пористая структура, аналогичная кристаллической пористой структуре цеолита X, и максимальное количество обменных катионов, характерное для цеолита А [1,2].

В настоящее время основной областью применения катионообменных форм цеолита LSX является производство азота и кислорода разделением воздуха с применением адсорбционных технологий [3, 4]. Кроме того, в литературе приводятся результаты изучения возможности применения цеолита LSX в качестве адсорбента в

процессах декарбонизации некоторых газов (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению, очистка этилена перед его переработкой в полиэтилен, подготовка биогаза к использованию в качестве топлива, концентрирование CO_2 в содовом производстве и т.п.) [4].

В настоящем обзоре сделана попытка обобщить опубликованные за последние 15 лет сведения о синтезе, свойствах и применении цеолита LSX. Основное внимание уделено рассмотрению влияния условий кристаллизации на его свойства. Более ранние публикации привлекались в тех случаях, когда необходимо было сопоставить их с новыми данными или при отсутствии последних.

Состав, строение и способы синтеза

Синтетический цеолит LSX или X с низким содержанием кремния представляет собой цеолит типа FAU с атомным отношением Si/Al, равным 1,0 [5, 6]. Он сочетает в себе пористую кристаллическую структуру, аналогичную структуре цеолита X и максимальное среди цеолитов типа FAU количество обменных катионов, характерное для цеолита A. Таким образом, среди цеолитов типа FAU цеолит LSX располагает наибольшим числом обменных катионов, а также центров адсорбции для разных молекул, например, таких, как N_2 , O_2 , CO_2 и т.д.

Цеолит LSX среди фожазитов характеризуется не только максимальным количеством обменных катионов, но и высоким каркасным зарядом [5, 6]. Этот цеолит имеет три типа полостей: большие, содалитовые ячейки и гексагональные призмы. Обменные катионы цеолита LSX находятся в разных положениях, обозначаемых SI, SII, SIII, SI' и SIII'. Эти места расположены следующим образом: SI в центре D6R, SI' в полости содалита на противоположной стороне от SI в одной из полостей D6R, SII в большой полости, смежной с S6R, SIII в большой полости, противоположной 4-членному кольцу между двумя 12-кольцами и SIII' в непосредственной близости от SIII и от 2-кратной оси [7]. Среди них SII - самое легкодоступное место, а SI - самое труднодоступное [7].

Уникальное сочетание упорядоченного расположения катионов и трехмерной структуры микропор обеспечивает высокую селективность LSX при разделении таких газов, как азот и кислород [1, 3]. Также цеолит LSX проявляет повышенную производительность в процессах очистки сточных вод от тяжелых металлов [6]. Поэтому изучение закономерностей синтеза и физико-химических свойств цеолитов

LSX в различных катионообменных формах и композиций на их основе привлекает пристальное внимание исследователей во всем мире.

Общие подходы к синтезу цеолитов типа FAU подробно описаны в 70-80-е годы XX века. Синтезы цеолитов упомянутого типа включают следующие стадии [1]:

- смешение растворов алюмината и силиката натрия, а также растворов гидроксидов щелочных металлов Na или Na и K в интервале температур от комнатной до температуры, меньшей температуры их кипения;
- образование алюмосиликатного гидрогеля щелочного металла;
- «старение» геля, во время которого формируются зародыши кристаллов;
- последующая кристаллизация геля в цеолит.

Состав алюмосиликатного гидрогеля является важным параметром в синтезе любого цеолита. Известно [1], что небольшие изменения состава геля или условий кристаллизации могут привести к формированию цеолитов различного структурного типа и/или даже к аморфным соединениям.

Другим фактором, влияющим на результаты кристаллизации алюмосиликатного гидрогеля щелочного металла, является наличие или отсутствие перемешивания реакционной смеси требуемого состава. В большинстве способов приготовления цеолитов различного структурного типа, описанных в литературе, не рекомендуется перемешивание как на стадии формирования зародышей кристаллов, так и на стадии их последующей кристаллизации. Таким образом, перемешивание желательно для предотвращения образования сростков кристаллов, в то же время оно не рекомендуется, чтобы избежать дестабилизации реакционной системы и появления нежелательных фаз.

По причинам, указанным выше, большинство синтезов цеолитов осуществляют без перемешивания или при малой скорости перемешивания, для обеспечения медленного роста кристаллов, а также появления и стабилизации цеолитных фаз, которые термодинамически неустойчивы.

Следует отметить, что при переходе от лабораторного к промышленному масштабу часто наблюдаются меньшие выходы цеолитов и значительно более низкие степени кристалличности [1, 4]. Промышленная реализация таких синтезов требует значительного изменения параметров процесса, прежде чем будут получены цеолиты высокого качества, и их производство будет экономически выгодно.

Синтез цеолитов LSX подробно описан в статье [5]. В ней показано, что использование в реакционной смеси только катионов Na⁺ не позволяет приготовить цеолит LSX высокой фазовой чистоты. В этом случае образуется смесь цеолитов NaA (обычно в преобладающем количестве) и NaX, поэтому в состав реакционной смеси необходимо вводить определенное количество катионов K⁺. Чтобы синтезировать цеолит LSX, необходимо в реакционной смеси поддерживать соотношение Na/Na+K в интервале от 0,7 до 0,8.

В работе [5] предлагается готовить смесь, содержащую гидроксид натрия, гидроксид калия, алюминат и силикат натрия, затем образующийся гель выдерживать при температуре ниже 50 °С для его созревания без перемешивания, после чего кристаллизовать, также без перемешивания, в интервале температур от 60 до 100 °С. Чтобы получить цеолиты LSX с высокой степенью кристалличности (больше или равной 90 %), общая продолжительность синтеза в реакторе объемом 3 м³ должна составлять ~ 50 часов.

Описан способ, в котором предлагается водную суспензию, содержащую гидроксид натрия, гидроксид калия и оксид алюминия, смешивать с раствором, содержащим силикат натрия при 4-12 °С, созревание геля проводить при 36 °С и затем уже кристаллизовать, повышая температуру до 70 °С [8]. Продолжительность стадии старения составляет от 2 до 3 суток, а стадия кристаллизации – 16 часов.

В другом патенте [9] предлагается старение геля проводить при перемешивании при 50 °С в течение 50 часов, а кристаллизацию – при 90 °С в течение 4 часов. Полученные цеолиты характеризуются высокой степенью кристалличности (равной и даже большей 97 %) и размером кристаллов (средний диаметр, измеренный методом СЭМ) ~6мкм.

Описан способ синтеза цеолитов LSX, в котором предлагается старение геля проводить при перемешивании с добавлением цеолита, предпочтительно А или X, в интервале температур от 10 до 60 °С [10]. Полученные цеолиты LSX имеют бимодальное распределение кристаллов по размеру в диапазонах от 1 до 8 мкм и от 5 до 15 мкм.

Описан способ синтеза цеолитов LSX, в котором предлагается старение геля проводить при перемешивании в интервале температур от 10 до 60 °С с добавлением от 0,3 до 10%мас. предварительно приготовленного геля следующего состава: 10-20

Na_2O , Al_2O_3 , 5-20 SiO_2 , 100-250 H_2O . Приготовленные таким образом цеолиты LSX также характеризуются бимодальным распределением кристаллов по размеру [10].

Там же описан способ приготовления кристаллического алюмосиликата, представляющего собой смесь цеолитов А и LSX. Он предполагает одновременное смешение при 20 °С в течение 30 минут растворов силиката и алюмината натрия +(калия), последующий нагрев полученной смеси при постоянном перемешивании до 70 °С и выдержку без перемешивания в течение 6-12 часов, после чего при перемешивании температуру смеси повышают до 96 °С и выдерживают 2 часа без перемешивания. В этом же патенте предложен другой метод приготовления цеолита: к раствору алюмината натрия +(калия) приливают силикат натрия при 65 °С в течение 5 минут, полученный гель выдерживают при 65 °С в течение 30 минут с перемешиванием, затем без перемешивания в течение 12 часов, после чего при перемешивании температуру повышают до 96 °С и проводят кристаллизацию без перемешивания в течение 2 часов. Либо эту же смесь выдерживают при 65-67 °С без перемешивания в течение 5 часов, затем при перемешивании температуру повышают до 90-92 °С и проводят кристаллизацию без перемешивания в течение 2 часов. Считается, что быстрое добавление к реакционной массе силиката натрия приводит к получению геля, из которого формируется в большей степени цеолит LSX.

Предлагается способ синтеза цеолита LSX с добавлением в качестве затравки порошкообразного цеолита LSX [10]. Он предполагает смешение растворов силиката натрия, натриевой и калиевой щелочи при 45 °С при перемешивании со скоростью 100 об/мин, последующее добавление раствора алюмината натрия при 40-45 °С в течение 1 минуты и порошка LSX. Старение полученной реакционной смеси проводят при 45 °С в течение 4 часов, кристаллизацию при 70 °С в течение 6-8 часов.

В работе [5] описаны 6 вариантов синтеза цеолита LSX: в варианте 1 предлагается смешивать растворы алюмината натрия с растворами натриевой и калиевой щелочи при 36 °С и скоростью вращения мешалки 250 об/мин, затем к полученной смеси приливают раствор силиката натрия в течение 5 минут, старение геля проводят в этих же условиях в течение 16 часов, кристаллизацию – при 70 °С в течение 8 часов. В варианте 2 предполагается старение геля проводить при перемешивании при 50 °С в течение 8 часов, кристаллизацию – при 70 °С в течение 8 часов. В варианте 3 предусматривается смешение растворов при 10 °С, старение геля – при перемешивании при 36 °С в течение 16 часов, кристаллизация – без

перемешивания при 70 °С в течение 8 часов. В варианте 4 предполагается старение геля осуществлять при перемешивании при 45 °С в течение 12 часов, кристаллизацию – без перемешивания при 70 °С в течение 8 часов. В варианте 5 предлагается смешивать растворы при 2 °С со скоростью вращения мешалки 90 об/мин, затем повышать температуру до 36 °С со скоростью вращения мешалки 250 об/мин, последующее старение геля проводить при перемешивании при 36 °С в течение 48 часов, кристаллизацию - без перемешивания при 70 °С в течение 16 часов. В варианте 6 предусматривается смешение исходных компонентов, как в варианте 1, старение формирующегося геля осуществлять при перемешивании при 36 °С в течение 48 часов, кристаллизацию – без перемешивания при 70 °С в течение 16 часов.

Еще один способ приготовления цеолита LSX предполагает смешение растворов гидроксидов натрия и калия, алюмината натрия, затем при перемешивании в течение 2 минут добавление раствора силиката натрия, старение геля при 50 °С в течение 20 часов и кристаллизацию при 100 °С в течение 4 часов [11]. Отличие способов приготовления, описанных в патентах [12, 13], заключается в том, что гель выдерживают при 60 °С в течение 24 часов.

В патенте [14] описан способ приготовления цеолита LSX, который предполагает смешение растворов алюмината натрия, гидроксидов натрия и калия при 5 °С со скоростью вращения мешалки 60 об/мин, добавление раствора силиката натрия при 10 °С в течение 5 минут, перемешивание реакционной смеси проводят при 36 °С 20 минут, старение геля без перемешивания при 36 °С в течение 48 часов, кристаллизацию без перемешивания при 70 °С в течение 20 часов.

Способ синтеза цеолитов LSX, который включает следующие стадии: смешение раствора А (гидроксиды натрия и калия с отношением $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})=0,75$ и алюмината натрия $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=1,62$) и раствора В (силикат натрия), при этом взятые количества растворов должны обеспечивать в реакционной смеси мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,0$, выдержку геля при перемешивании в течении 1 часа, и кристаллизацию без перемешивания при 92 °С в течение 4 часов, предлагается в [15].

В патенте [16] цеолит LSX со степенью кристалличности 93-95 % синтезируют следующим образом: смешивают растворы алюмината и силиката натрия, затем приливают растворы гидроксидов натрия и калия, при этом используют затравку (цеолит, глины, зародышеобразующие растворы), затем проводят старение реакционной смеси при перемешивании в интервале температур от 30 до 70 °С в

течение 10-24 часов и кристаллизацию в интервале температур от 50 °С до 100 °С в течение 1-5 часов.

Способ синтеза кристаллического материала, содержащего цеолиты А и LSX, который предлагается использовать как добавку к СМС, описан в [17]. Синтез включает следующие стадии: смешение двух растворов алюмината и силиката щелочных металлов (в качестве Me используют натрий и(или) калий) в интервале температур от 20 до 70 °С в течение 1-30 минут, старение образовавшегося геля с перемешиванием или без него при 60-70 °С продолжительностью от 30 минут до 15 часов, его кристаллизация при 90-100 °С в течение 10-120 минут.

В некоторых публикациях предлагаются способы синтеза цеолита LSX с использованием природных источников кремния и алюминия. Так, в статьях [18, 19] в качестве исходных компонентов при приготовлении цеолита LSX в гидротермальных условиях использована предварительно прокаленная смесь (50/50%мас.) карбоната натрия и глины каолиновой структуры. Изучено влияние содержания катионов натрия или их смеси с катионами калия на фазовый состав полученного цеолита, морфологию и размеры кристаллов, а также на процессы образования зародышей кристаллов и рост последних. Выявлена зависимость формирования цеолита LSX степени кристалличности, близкой к 100 %, от отношения $K_2O / (K_2O + Na_2O)$. Показано, что при отношении менее 0,18 одновременно с цеолитом LSX кристаллизуется цеолит А, если же оно выше 0,50, даже после выдержки в течение 10 дней кристаллизация не наблюдается. Когда это отношение изменяется в интервале от 0,18 до 0,39, формируется цеолит LSX высокой фазовой чистоты. Кроме того, в работе [19] цеолит LSX синтезировали с использованием гранул каолина, подвергнутого термической обработке для аморфизации последнего. В результате изучения влияния пористости гранул, концентрации алюминия в исходном кристаллизационном растворе и затратки определены условия, позволяющие синтезировать гранулированный цеолит LSX высокой степени кристалличности.

В работе [20] описан синтез цеолита LSX из реакционной смеси состава $5.85Na_2O \times 1.65K_2O \times Al_2O_3 \times (2.1-2.3)SiO_2 \times (113-125)H_2O$ с использованием суспензии, полученной в результате разложения алюмосиликатных пород, содержащих щелочные металлы.

Предложен гидротермальный способ приготовления цеолита NaK-LSX, в котором в качестве источника кремния использован SiO_2 с чистотой около 98 %, в

извлеченный из рисовой шелухи [21]. Синтезированный цеолит характеризовали методами РФА, ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM) NaK-LSX, лазерной дифракции размера частиц и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Обнаружено, что кристаллы цеолита NaK-LSX представляют собой многогранные частицы сферолита, состоящие из поликристаллических частиц, с различными размерами наряду с небольшими аморфными частицами. Установлено, что синтезированный материал является цеолитом NaKLSX, частицы которого представляют собой сростки более мелких, близких по размеру кристаллов. Распределение частиц NaKLSX по размеру находится в диапазоне от 0,2 до 50 мкм. При этом для основной части кристаллов размер составляет около 10 мкм. По данным низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность образца цеолита составляет около 400 м²/г, а объем микропор равен 0,19 см³/г. Следует отметить, что указанные величины значительно меньше максимальных величин, характерных для цеолита NaKLSX. В этой же работе отмечается, что кристаллическая структура LSX не изменяется после ионного обмена катионов Na⁺ и K⁺ на катионы NH₄⁺, но разрушается после последующей термообработки при 400 °С и выше в атмосфере воздуха.

Авторы статьи [22] описывают метод приготовления цеолитов LSX высокой степени кристалличности и фазовой чистоты с мольным отношением SiO₂/Al₂O₃=2,0 с использованием микроволнового нагрева. Утверждается, что нагревание в микроволновой печи позволяет уменьшить время синтеза по сравнению с традиционными способами до 8 часов без перемешивания из-за более быстрого и равномерного нагрева. Следует отметить, что этот способ получения достаточно экзотичен, и для промышленной реализации не пригоден.

Работа [23] посвящена исследованию роли калия при кристаллизации цеолита LSX. На основании полученных результатов сделан вывод о том, что гидратированные ионы калия выполняют функцию темплата, вокруг которого собираются алюмосиликатные предшественники, из которых формируются кристаллы цеолита LSX. Если в кристаллизационном растворе присутствуют только гидратированные ионы натрия, то из тех же самых строительных элементов собираются кристаллы цеолита А.

В работе [24] исследовали промежуточные фазы, образующиеся при кристаллизации цеолита LSX. Показано, что аморфная алюмосиликатная фаза образуется сразу после смешивания исходных реакционноспособных реагентов.

Гидротермальная обработка приводит к образованию содалитовых ячеек, соединенными четырехчленными кольцами (4R) и разветвленными 4R, которые являются структурными строительными единицами каркаса цеолита FAU. Эти блоки собираются в кристаллическую структуру цеолита LSX.

В работе [25] изучен синтез кристаллического алюмосиликата, содержащего цеолиты LSX и A в виде (Na/K)-LSX/A ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=2,1$). Показано, что регулирование соотношения цеолитов может быть достигнуто простым изменением мольного отношения KOH/SiO_2 до 1 в типичном для синтеза цеолита LSX геле следующего состава: $2.5\text{Na}_2\text{O}\times 0.5\text{K}_2\text{O}\times 0.45\text{Al}_2\text{O}_3\times \text{SiO}_2\times 55.5\text{H}_2\text{O}$. Композит характеризуется уникальными свойствами по сравнению с цеолитами (Na/K)-LSX и (Na/K)-A, так как его кристаллы обладают иерархической структурой, состоящей из микро- и мезопор. Этот композит эффективен в сорбции ионов меди (II) (поглощающей способностью 2,36 ммоль/г или 150 мг/г при адсорбции в течение 1 часа).

Из литературных данных следует, что цеолит LSX готовят кристаллизацией геля, мольный состав которого отвечает следующим условиям:

- отношение $\text{Na}_2\text{O}/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ в интервале от 0,75 до 1;
- отношение $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале от 60 до 85;
- отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале от 1,8 до 2,2;
- отношение $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ в интервале от 4,8 до 6,0.

В предлагаемых в литературе способах синтеза цеолитов LSX сначала смешивают водные растворы алюмината щелочного металла с источником диоксида кремния, предпочтительно, коллоидным диоксидом кремния или раствором силиката щелочного металла, гидроксидами натрия и калия. Смешение осуществляют согласно обычным методикам, известным специалистам в данной области, при этом соблюдаются молярные отношения, указанные выше. Как утверждают авторы описанных выше работ, последовательность загрузки исходных веществ в кристаллизатор может быть различной. Согласно одному варианту, в реактор вводят источник диоксида кремния, затем добавляют раствор алюмината щелочного металла. По другому варианту, источник диоксида кремния и раствор алюмината щелочного металла вводят в реактор одновременно. Раствор гидроксида калия может быть введен как в источник диоксида кремния, так и в раствор алюмината щелочного металла, или одновременно в источник диоксида кремния и в раствор алюмината

щелочного металла. Следует отметить, что такой вывод можно делать только для лабораторных синтезов, так как в них продолжительность загрузки составляет всего несколько минут.

В одном из вариантов синтеза цеолита LSX затравку предлагается вводить в исходную смесь, предварительно смешав с раствором алюмината щелочного металла и/или источником диоксида кремния. Затравка может быть введена в реакционную среду во время гелеобразования и/или в начале стадии старения геля. Обычно затравку добавляют в количестве от 0,01 % до 1,5 % по отношению к массе исходной смеси.

Смешение различных указанных исходных веществ должно обеспечивать приготовление однородной смеси, с этой целью выгодно использовать подходящие смесители. Перемешивание во время старения алюмосиликатного гидрогеля позволяет ликвидировать возможные неоднородности в объеме реакционной смеси, обычно встречающиеся при синтезе цеолитов, если стадию старения осуществляют в статическом режиме. В последнем случае зародыши кристаллизации возникают случайным образом в различных местах реакционной смеси и в различные моменты времени, что приводит к присутствию нескольких промежуточных кристаллических или аморфных фаз, а также широкому и маловоспроизводимому распределению формирующихся кристаллов по размеру.

Старение геля проводят обычно в температурном интервале от 30 °С до 70 °С в течение 10-24 часов, а его кристаллизацию в статическом режиме или при перемешивании в интервале температур от 50 до 100°С в течение 1-5 часов. Режим перемешивания такой же, как и на стадии старения геля. По окончании кристаллизации полученный цеолит выделяют согласно обычным методикам, таким как фильтрование, промывка, сушка и другие.

Таким образом, в настоящее время весьма подробно изучены закономерности кристаллизации цеолита LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. В то же время весьма ограничены сведения о влиянии условий синтеза на распределение его кристаллов по размерам, которое очень важно при использовании цеолита в адсорбции и катализе.

Модифицирование свойств цеолита LSX при ионном обмене и термической обработке

Известно [1], что наличие катионов в пористой кристаллической структуре цеолитов обуславливает следующие особенности их как адсорбентов:

- влияние химической природы и содержания обменных катионов на размеры входных окон в полости цеолитов;
- при обмене катионов, находящихся в полостях цеолита, на другие катионы, возможно изменение положения последних в полостях, которое приводит к изменению предельного объема для заполнения;
- специфическое взаимодействие молекул с обменными катионами при малых степенях заполнения адсорбционного объема.

Катионы в цеолитах, компенсирующие отрицательный заряд каркаса и способные к обмену на другие катионы из растворов (так называемые обменные катионы), во многом определяют адсорбционные и каталитические свойства цеолитов, поэтому ионный обмен является эффективным и, вместе с тем, достаточно простым средством химического модифицирования цеолитов для получения цеолитсодержащих адсорбентов с требуемыми свойствами [1].

Еще одним фактором, который определяет эффективность применения в практически важных областях цеолитов LSX в различных катионообменных формах, является их термическая стабильность [1]. Понимание поведения цеолитов при нагревании имеет особое значение, поскольку адсорбционные и каталитические свойства, а также эффекты молекулярного сита усиливаются в дегидратированном (прокаленном при относительно высоких температурах) состоянии, особенно для слабо адсорбирующихся молекул азота и кислорода [26].

Следует отметить, что LSX синтезируют в NaK-форме, а применяют в других формах, которые описаны ниже.

Изучено изменение адсорбционных свойств и характеристик пористой структуры (текстуры) NaK-LSX при ионном обмене катионов щелочных металлов на катион NH_4^+ в растворах NH_4Cl и дальнейшей термообработке при 200 °С в вакууме, при которой происходит частичное декатионирование и частичная аморфизация кристаллической решетки цеолита [27]. В результате преимущественно микропористый материал превращается в материал с микро-мезо-макропористой

структурой. В последнем сохраняется значительная доля фазы цеолита LSX и соответствующих микропор. Кроме того, образуются поры двух типов: квазисферические мезопоры со средним размером 5 нм и мезо-макропоры со средним размером более 40 нм. На основании полученных результатов предложен механизм текстурных изменений в цеолите LSX, обработанном в указанных выше условиях.

Синтезированы кристаллы гидратированного цеолита Li-LSX диаметром около 10 нм и изучена подвижность катионов Li^+ и молекул воды в его пористой структуре [28]. С помощью обменной спектроскопии ^1H и ^6Li установлено, что среднее время пребывания в содалитовых клетках при 100 °C составляет около 150 мс для молекул воды и около 40 мс для катионов Li^+ . Измерения самодиффузии с помощью ЯМР ПФГ при 100 °C дают коэффициент диффузии около $2 \cdot 10^{-11}$ м²/с для ионов лития, что примерно на порядок ниже коэффициента диффузии воды.

Проведены сравнительные исследования характеристик пористой структуры, адсорбционной емкости по азоту и термической стабильности цеолитов LSX в Li- и Na-формах [29]. Цеолит Li-LSX был синтезирован ионным обменом катионов Na^+ на катионы Li^+ в цеолите Na-LSX. Установлено, что удельная поверхность по BET Li- и Na-форм равна 778 и 622 м²/г, а объем пор – 0,40 и 0,33 см³/г, соответственно. Показано, что адсорбционная способность цеолита Li-LSX к воде увеличивается, а его термическая стабильность снижается по сравнению с цеолитом Na-LSX. Количество N_2 , адсорбированного цеолитами Na-LSX и Li-LSX при комнатной температуре (25 °C), составляет 5,4 и 19,8 мг/см³, соответственно [29]. Эти результаты позволяют предположить, что адсорбционные емкости по N_2 цеолитов LSX при -196 °C можно определить, в основном, по их пористости; в то время как при 25 °C адсорбционные емкости зависят как от взаимодействия молекул N_2 с катионами, так и от их пористости. Таким образом, плотность заряда и катионный радиус (Na^+ и Li^+) заметно влияют на параметры пористой структуры, адсорбционные характеристики и термическую стабильность цеолита LSX.

При исследовании цеолита Li-LSX с Si/Al=1,0 в работе [30] установлено, что в его структуре имеется 96 катионов Li^+ на эл. ячейку; места SI и SII полностью заняты 32 катионами Li^+ , а остальные 32 катиона одинаково распределены между местами SIII и SIII* в восьми больших полостях, то есть, 16 катионов Li^+ – в SIII и 16 – на SIII*. Места SIII и SIII* находятся внутри больших полостей, но незначительно отличаются по

расстоянию от плоскости четырехчленных колец и положений атома Al в их структуре. Места SIII приписаны к положению в центре 4-членного кольца, SIII* близко к краю 4-членного кольца в двенадцатичленных кольцах. Методом дифракции нейтронов при $-263\text{ }^{\circ}\text{C}$ была подтверждена версия о более низкой занятости высококоординированных мест SII и существенном увеличении числа катионов в больших полостях, основная часть которых находится в новых низкокоординированных местах SIII'.

В цеолите Li-LSX, получаемом ионным обменом из его Na-формы, заполнение положений SIII имеет решающее значение для эффективной адсорбции N_2 [30]. В этой работе были приготовлены цеолиты LiNaLSX с различной степенью обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ и измерены изотермы адсорбции N_2 . Значения изостерической теплоты адсорбции N_2 определены из температурной зависимости. Теплота адсорбции остается на уровне примерно $17,7\text{ кДж/моль}$ (как для чистого Na-LSX) при обмене катионов Na^+ на катионы Li^+ менее 70 % и возрастает при дальнейшем увеличении степени обмена катионов Na^+ на катионы Li^+ до $22,6\text{ кДж/моль}$ для чистого Li-LSX). Однако увеличение не линейно, полученные результаты указывают на то, что одна молекула N_2 может адсорбироваться на двух соседних катионах. Получена связь между теплотой адсорбции и занятостью катионами Li^+ положения SIII. Авторами предполагается, что это соотношение можно использовать для оценки занятости в цеолите LSX положения SIII катионами Li^+ .

Синтезированы серебрясодержащие цеолиты типов Y, X и LSX, которые затем подвергнуты термической вакуумной дегидратации для образования заряженных кластеров серебра внутри цеолита [31]. Установлено влияние температуры, атмосферы и продолжительности дегидратации приготовленных образцов на адсорбцию ими азота при комнатной температуре. Показано, что образцы Ag-LSX, которые дегидратированы в вакууме при $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, более активны, чем образцы, дегидратированные в вакууме при $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. Наблюдаемые различия авторы объясняют изменением положения заряженных кластеров серебра в пористой структуре изученных цеолитов, которое оказывает существенное влияние на эффективность адсорбента в разделении воздуха.

Проведено сравнительное исследование термической стабильности образцов цеолитов BaA, BaX и BaLSX, подвергнутых термической обработке в интервале температур $200\text{-}1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ продолжительностью до 40 часов [32]. Обнаружено, что при

нагревании они по-разному претерпевают следующую последовательность превращений: цеолит→аморфная фаза→гексацелиан→цельзиан. Цеолит BaA характеризуется меньшей термической стабильностью, чем цеолиты BaX и BaLSX.

С целью замены цеолита LSX в Li-форме на более доступную Sr-форму в процессе разделения воздуха при переменном давлении синтезированы и изучены свойства цеолита Sr-LSX [33]. Получены обнадеживающие результаты, указывающие на возможность полной замены Li-LSX на Sr-LSX.

Проведено сравнительное исследование влияния термической дегидратации цеолита LSX в Na- и Ca-формах с Li-формой [34]. Установлено сильное влияние катионов, связанных с водой, и их распределения в микропорах LSX на эффективность в адсорбции N_2 .

Цеолит NaK-LSX успешно синтезирован в гидротермальных условиях и охарактеризован методами XRD, IR и XRF [26]. Установлено, что ионный обмен на катионы Na^+ , а затем Mg^{2+} , Ca^{2+} и Sr^{2+} не изменяет каркасный состав (соотношение Si / Al), фазовую чистоту и степень кристалличности цеолита LSX. По данным TGA/DTG потери массы образцов цеолита, содержащих щелочноземельные катионы, при T_{min} и 500 °C снижаются с уменьшением плотности заряда обменных катионов. Результаты совместного исследования методами DTA и XRD, IR и XRF образцов цеолита, прокаленных при различных температурах, свидетельствуют о том, что исходный образец (Na-LSX) стабилен до более высоких температур, чем образцы, содержащие катионы щелочноземельных металлов. Кроме того, термическая стабильность цеолита снижается при увеличении размера катиона щелочноземельного металла.

Добавление очень небольших количеств катионов серебра к цеолиту Li-LSX и особых условий дегидратации приводит к получению сорбента с улучшенными адсорбционными характеристиками в процессе разделения воздуха [35]. В этой работе синтезированы образцы цеолитов LSX, содержащих не только катионы Li^+ , но Ag^+ . Полученные образцы для дегидратации и ускорения образования внутрикристаллических кластеров серебра обрабатывали в вакууме при различных температурах. Структурные исследования образцов AgLi-LSX, которые были дегидратированы в вакууме при 450 °C, показали присутствие в них кластеров серебра в новом положении SII*. Катионы в положении SII* более активно взаимодействуют с молекулами азота, чем в положении SII. Вакуумная дегидратация

при 450 °С вызывает тепловую миграцию частиц Ag из положения SII в положение SII* и повышает эффективность такого адсорбента в разделении воздуха.

Положение катионов Li в дегидратированном LiCaNaK-LSX изучено методом спин-магнитной спектроскопии ядерного магнитного резонанса ${}^7\text{Li}$ [36]. Обнаружено, по меньшей мере, три кристаллографически различных положения катионов Li в полостях решетки дегидратированного LiCaNaK-LSX, относящихся к местам SI, SII и SIII. Установлено, что, когда степень обмена катионов K^+ и Na^+ на катионы Ca^{2+} повышается с 0 до 8,5 % при постоянном содержании Li, количество положений SII и SII, занимаемых Li, несколько уменьшается, а количество мест SIII увеличивается. Повышение содержания катионов Li^+ на участках SIII связано с расположением катионов Ca^{2+} на участках SI и SII. Увеличение адсорбционной емкости по азоту, вызванное присутствием двухвалентного катиона, объясняется увеличением занятости положений SIII катионами Li^+ .

С целью уменьшения содержания лития на 70 % в цеолите LSX при сохранении эффективности адсорбента в разделении воздуха предлагается с помощью обмена из исходной NaK-формы получить Ca-форму, а затем заменить частично щелочноземельный катион на катионы Li^+ с последующей дегидратацией в мягких условиях для избежания миграции одновалентных катионов в труднодоступные для молекул адсорбата места [37]. На основании сравнения изотерм и теплот адсорбции N_2 и O_2 для образцов LiCa-LSX, Li-LSX и Ca-LSX делается вывод о том, что значительное количество катионов Li^+ в образцах с двумя катионами остается в местах SIII. Утверждается, что образец, содержащий минимальное количество лития, наиболее эффективен для производства кислорода с помощью процесса PSA [38].

Изучено расположение кластеров серебра в четко определенных диэлектрических полостях обезвоженных образцов $\text{Ag}_x\text{M}_{96-x}\text{-LSX}$ (Ag^+ , $\text{M} = \text{Na}^+$, Li^+): $\text{Ag}_x\text{Na}_{96-x}\text{-LSX}$, $\text{Ag}_x\text{Li}_y\text{Na}_{96-x}\text{-LSX}$ и $\text{Li}_y\text{Ag}_x\text{Na}_{96-x}\text{-LSX}$ [39]. Показано, что образцы $\text{Ag}_x\text{M}_{96-x}\text{-LSX}$ при нагреве до 623 К изменяют цвет от желтого до коричневого и даже черного. Изменение цвета образцов объясняется авторами образованием кластеров Ag-Ag. Во время термообработки кластеры серебра мигрируют в направлении двух различных возможных позиций (SII и SIII). Обнаружено, что электронные свойства Ag-кластеров сильно зависят от содержания катионов и их положения в пространстве полостей цеолита. Кроме того, адсорбционная способность N_2 и O_2 , а также селективность их

разделения сильно зависят от местоположения, природы, степени и порядка катионного обмена.

Для разделения воздуха предложены также цеолиты LiLSX, содержащие серебро и медь [35].

Из анализа литературы, посвященной приготовлению различных катионообменных форм цеолита LSX и изучению их характеристик следует, что основное внимание исследователи уделяют Li-форме, так как из-за малых размеров катионов Li⁺ для них характерна максимальная поляризующая способность, которая важна при адсорбции слабо адсорбирующихся молекул азота, кислорода и закиси азота. Весьма подробно изучены свойства Ag-LSX, гораздо меньше информации о других, более доступных и менее дорогих катионообменных формах.

Адсорбция азота и кислорода на катионообменных формах цеолита LSX

С катионами цеолитов неполярные молекулы адсорбатов взаимодействуют по неспецифическому механизму [1]. При наличии у них заряда они взаимодействуют и по смешанному (неспецифическому-специфическому) механизму. Кроме катион-электронного взаимодействия, при адсорбции на цеолитах проявляются катион-дипольное и катион-квадрупольное взаимодействия. Катион-дипольное взаимодействие присуще, например, воде и сероводороду. Молекулы диоксида углерода и азота являются квадрупольями [1]. По отношению к ним цеолиты характеризуются лучшей сорбционной емкостью по сравнению с другими адсорбентами.

Адсорбционные процессы разделения воздуха основаны на различиях молекулярной массы, размеров и строения молекул, содержащихся в нем. К макрокомпонентам воздуха относятся азот, кислород и аргон.

Молекулы азота и кислорода имеют разные размеры. Кинетический диаметр молекул азота составляет 3.64, а кислорода 3.46 Å (Таблица 1), поэтому в однороднопористом адсорбенте с порами порядка 0,4 нм быстрее адсорбируются молекулы кислорода. Воздух, приведенный в контакт с таким адсорбентом, обогащается азотом. На этом различии в размерах основано разделение воздуха с помощью углеродных молекулярных сит [2].

Таблица 1 – Физические константы газов [40]

	Кинетический диаметр (σ , Å)	Квадрупольный момент (μ , Å ³)	Поляризуемость (α , Å ³)
N ₂	3.64	0.31	1.4
O ₂	3.46	0.10	1.2
CH ₄	3.80	0	2.6
CO ₂	3.30	0.64	1.9

Молекулы азота в отличие от молекул кислорода содержат π -электроны, поэтому на периферии молекул азота сосредоточен отрицательный заряд. Его характеристикой служит квадрупольный момент, который для азота составляет 0.31, а для кислорода 0.10 Å³. Благодаря большему квадрупольному моменту азот лучше, чем кислород, адсорбируется на адсорбентах, поверхность которых заряжена положительно или имеет локальные положительные заряды. Такими адсорбентами являются цеолиты.

К основным факторам, влияющим на активность цеолитов в адсорбции азота, в первую очередь следует отнести количество катионов в цеолите, их доступность для молекул адсорбата, а также плотность заряда катиона, $e=Z/r^2$, где Z и r – заряд и радиус катиона [1].

Сделан вывод, что основное взаимодействие молекул O₂ осуществляется с доступными внекаркасными катионами в структуре цеолита и кислородными атомами кристаллической решетки [41]. Таким образом, при адсорбции на цеолитах различия в адсорбируемости азота и кислорода обусловлены тем, что кроме дисперсионных и поляризационных сил проявляется дополнительный вклад специфического взаимодействия квадруполь азота и кислорода с внекаркасными катионами цеолита [42]. В отличие от азота молекула кислорода обладает существенно меньшим квадрупольным моментом [40], и поэтому вклад специфической составляющей при адсорбции кислорода на цеолите в несколько раз ниже [42]. Дисперсионные взаимодействия для Ar на цеолитах выше, чем для O₂, поскольку он имеет большую молекулярную массу. Однако кислород адсорбируется как за счет дисперсионных сил, так и за счет специфического взаимодействия, и по сумме сил адсорбция кислорода на цеолитах такая же, как и у аргона [42].

Особенности адсорбции азота и кислорода на цеолитах LSX подробно рассмотрены в работе [42]. Отмечается, что высокой активностью в адсорбции азота

и кислорода обладают адсорбентами на основе Li-, Ca- и Sr-форм цеолита LSX. В [35] дополнительно исследовано влияние структуры на адсорбцию азота в смешанных Li-, Ag-LSX цеолитах.

В [43] спектральным методом изучены места специфической сорбции азота в цеолитах NaLSX и LiLSX. Установлено, что адсорбция азота катионами лития в местах SII и SIII' более сильная и приводит к уменьшению интенсивности соответствующих полос поглощения, в то время как адсорбция азота катионами Li в местах SII значительно слабее. Сорбция азота катионами Na⁺ в местах SIII в цеолите NaLSX также более сильная, чем теми же катионами в местах SII.

В результате исследования адсорбции компонентов воздуха на цеолитах LiLSX сделаны следующие выводы [44]:

- катионы лития в LiLSX проявляют самую высокую энергию взаимодействия с N₂ и показывают относительно сильную и однородную энергетику сорбции ~ (25-28) кДж/моль для значений концентрации N₂ до 2 моль/кг;
- внутри одной большой полости LiLSX находится около четырех молекул N₂, сорбированных на энергетически однородных центрах адсорбции, из чего следует, что имеются примерно четыре энергетически эквивалентных катионов Li в большой полости, доступных для молекул N₂;
- специфическое взаимодействие цеолита LiLSX с молекулами N₂ значительно сильнее взаимодействия с O₂ (11-13 кДж/моль), которое по порядку величин является практически неспецифическим;
- различия в адсорбции N₂ и O₂ на цеолите LiLSX обусловлены как различием значений квадрупольных моментов, которые отвечают за электростатическое взаимодействие N₂ с катионами Li, так и расположением катионов;
- значения изостерических теплот адсорбции обоих газов на цеолите LiLSX при величинах адсорбции до 4-8 моль/кг, которые характеризуют неспецифические взаимодействия, отличаются на 3-4 кДж/моль.

При изучении адсорбции азота при комнатной температуре и литературных данных по дифракции нейтронов авторами было сделано заключение об одновременной локализации катионов Li⁺ в смежных позициях I и I' решетки цеолита

[45]. Избыток катионов лития ($\text{Li}/\text{Al} > 1$) в цеолите не влияет на адсорбционные свойства образцов по кислороду при комнатной температуре.

Результаты изучения адсорбционных характеристик на промышленном образце цеолита LSX (Таблица 2) позволили сделать вывод о его высокой селективности по отношению к азоту [46].

Таблица 2 – Константы Генри, теплоты адсорбции и K_p для N_2 , O_2 и Ar на LiLSX [46]

T, °C	K, моль/кг/атм			q^0 , ккал/моль			$K_{p_{\text{O}_2-\text{Ar}}}$	$K_{p_{\text{N}_2-\text{O}_2}}$
	Ar	O_2	N_2	Ar	O_2	N_2		
0,1	0,262	0,300	-	-	-	-	1,15	-
55,1	-	0,110	0,611	-	-	-	-	5,55
30,1	0,156	0,157	-	2,75	3,22	5,87	1,01	-
65,1	0,098	0,096	0,458	-	-	-	0,98	4,77

При минимальном значении остаточного влагосодержания, которое было достигнуто при 550 °C, наблюдали снижение адсорбции азота и максимальный рост адсорбции кислорода. У цеолитов LiX и LiMgX с ростом температуры дегидратации и снижением остаточного влагосодержания наблюдали постепенное увеличение равновесной адсорбции азота, сопровождающееся ростом адсорбции кислорода [44].

Экспериментально установлено [44], что содержание воды в структуре цеолита является важным фактором, определяющим его емкость по тому или другому газу. Важное значение имеет перемещение катионов в структуре цеолита, в частности, их миграция в содалитовые ячейки и гексагональные призмы при высоких температурах и высоких степенях дегидратации [44].

В работе [45] определено влияние остаточного влагосодержания на адсорбцию компонентов воздуха цеолитами LiX, LiAgX и AgX. Обнаружено, что даже небольшое содержание воды в цеолите LiLSX существенно снижает величину адсорбции азота, поэтому для сохранения адсорбционных свойств цеолитов необходима дегидратация непосредственно после их получения, а также хранение в безводной атмосфере

Можно сделать вывод, что предварительная подготовка адсорбентов перед загрузкой в адсорберы установок разделения газов является очень важной операцией, обеспечивающей высокую степень разделения и высокую чистоту продукта. В силу высокой активности цеолитов по парам воды их дегидратация проводится при высоких температурах, тем не менее, остаточное влагосодержание в

твердой фазе может быть достаточно большим и влиять на адсорбцию слабо сорбирующихся газов: азота и кислорода [44].

При осуществлении процесса разделения воздуха необходимо учитывать также наличие в воздухе аргона, воды и диоксида углерода. Аргон адсорбируется и диффундирует в цеолитах так же, как кислород. В адсорбционном процессе разделения воздуха на цеолитах невозможно получить газ, содержащий более 95,8 % O_2 (остальное Ar). Практически обогащенный поток содержит 95-95,6 % O_2 .

Таким образом, из анализа литературных данных по синтезу, свойствам и областям применения цеолита NaK-LSX следует, что весьма подробно описаны различные варианты синтеза порошкообразного цеолита NaK-LSX высокой фазовой чистоты и степени кристалличности, которые основаны на гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей состава $(5.0-5.5)Na_2O \times (1.6-1.65)K_2O \times Al_2O_3 \times (2.0-2.2)SiO_2 \times (120-130)H_2O$, приготовленных смешением гидроксидов натрия и калия, алюмината и силиката натрия, в интервале температур от 60 до 100 °C в течение 40-48 часов.

Основной областью применения катионообменных форм цеолита LSX является производство азота и кислорода разделением воздуха с применением адсорбционных технологий. Кроме того, в литературе приводятся результаты изучения возможности применения цеолита LSX в качестве адсорбента в процессах декарбонизации некоторых газов (подготовка воздуха к низкотемпературному разделению).

В ближайшей перспективе основные усилия исследователей будут направлены на решение следующих задач:

- разработка способов приготовления гранулированных адсорбентов на основе цеолита LSX;
- исследование закономерностей конкретных адсорбционных процессов с участием вышеуказанных адсорбентов;

выяснение причин их дезактивации и разработка методов последующей эффективной регенерации.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0035).

Литература

1. Cejka J., Corma A., Zones S. Zeolites and catalysis: synthesis, reactions and applications. – Weinheim: Wiley-VCH, 2010. P. 911.
2. Al-Yousuf M., Almilly R. F., Kamil R. Methodological approach for optimizing production of oxygen by adsorption of nitrogen from air using zeolite Li-LSX // International Journal of Chemical Engineering. 2022. V. 2022. P. 1–10.
3. Мельгунов М. С. Короткоцикловая безнагревная адсорбция. Москва: Калвис, 2009. С. 112.
4. Шумяцкий Ю. И. Промышленные адсорбционные процессы. Москва: КолоС, 2009. С. 183.
5. Gunter H. K. Crystallization of low-silica faujasite ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 2.0$) // Zeolites. 1987. V. 7, № 5. P. 451-457.
6. Tontisirin S. Highly crystalline LSX zeolite derived from biosilica for copper adsorption: the green synthesis for environmental treatment // Journal of Porous Materials. 2015. V. 22. P. 437–445.
7. Ruthven D. M., Farooq S., Knaebel K. Pressure Swing Adsorption // N.Y.: VCH. 1994. P. 423.
8. Патент № 4859217. США. Process for separating nitrogen from mixtures thereof with less polar substances / Chao C.C. 22.08.1989.
9. Савельева А. С., Мамонтов Г. В. Синтез гранулированного сорбента на основе цеолита LSX для получения кислорода из воздуха // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2023. № 1. С. 19-23.
10. Павлова И. Н., Гариева Г. Ф., Травкина О. С., Кутепов Б. И., Фомкин А. А., Школин А. В. Синтез и исследование термической стабильности NaK-, K-, Na- и Li - форм цеолита LSX // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51, № 5. С. 767-772.
11. Panzai H., Sun J., Ullah M., Ullah R., Sarwar A. Effectiveness of Bi-metallic LSX zeolites in O_2 purification: Examining the impact of extraframework cations // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2024. V. 189. P. 111877.
12. Патент № 6264881. США. Method for obtaining LSX zeolite bodies / Plee D. 24.07.2001.
13. Патент № 7608134. США. Decarbonating gas streams using zeolite adsorbents / Plee D. 27.10.2009.
14. Anh L. K., Long N. Q. Ion-exchanged commercial-zeolites for O_2 production and CO_2 capture by swing adsorption technology: a brief review // International Journal of Environmental Science and Technology. 2024. V. 21. P. 9251-9264.
15. Патент № 6183539. США. Molecular sieve adsorbent for gas purification and preparation thereof / E. J. Rode 06.02.2001.
16. Патент № 018094B1. Евразия. Цеолит типа LSX / Бувье Л., Николя С., Дюран Г.-А. 30.05. 2013.
17. Патент № 2148014C1. РФ. Микропористый кристаллический материал, способ его получения и применение его в СМС / Кондея А. 20.04.2000.
18. Basaldella E. I., Tara J. C. Synthesis of LSX zeolite in the Na/K system: Influence of the Na/K ratio // Zeolites. 1995. V. 15, № 3. P. 243-246.

19. Wang Y., Deng L., Zhang L., Cui Q., Wang H. Synthesis of low-silicon X-type zeolite from lithium slag and its fast exchange performance of calcium and magnesium ions // *Materials*. 2024. V. 17. P. 3181-3196.
20. Miao Q., Zhao B., Liu S., Yuejin J. G., Cao T. J. Decomposition of the potassic rocks by sub-molten salt method and synthesis of low silica X zeolite // *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2016. V. 11, № 4. P. 558-566.
21. Khemthong P., Prayoonpokarach S., Wittayakun J. Synthesis and characterization of zeolite LSX from rice husk silica // *Suranaree J. Sci. Technol.* 2007. V. 14, № 4. P.367-379.
22. Romero M. D., Go´mez J. M., Ovejero G., Rodr´ıguez A. Synthesis of LSX zeolite by microwave heating // *Materials Research Bulletin*. 2004. V. 39. P. 389–400.
23. Iwama M., Suzuki Y., Plevvert J., Itabashi K., Ogura M., Okubo T. Location of alkali ions and their relevance to crystallization of low silica X zeolite // *Crystal Growth & Design*. 2010. V. 10, № 8. P. 3471–3479.
24. Zhang L., Huang Y. An investigation into the crystallization of low-silica X zeolite // *Journal of Porous Materials*. 2015. V. 22, № 4. P. 843–850.
25. Tontisirin S. Synthesis and characterization of co-crystalline zeolite composite of LSX/A // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. V. 239. P. 123-129.
26. Khaleghian-Moghadam R., Seyedejn-Azad F. A study on the thermal behavior of low silica X-type zeolite ion-exchanged with alkaline earth cations // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. V. 120, № 3. P. 285-293.
27. Leonova A. A., Ayupov A. B., Felonov V. B., Mel’gunova M. S. Adsorption and textural properties of LSX zeolite at the initial stages of destruction // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. V. 53, № 6. P. 989–994.
28. Freude D., Beckert S., Stallmach F., Kurzhals R., Taschner D., Toufar H., Karger J., Haase J. Ion and water mobility in hydrated Li-LSX zeolite studied by ^1H , ^6Li and ^7Li NMR spectroscopy and diffusometry // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 172. P. 174–181.
29. Fan M., Sun J., Bai S., Panzai H., Key B. Size effects of extraframework monovalent cations on the thermal stability and nitrogen adsorption of LSX zeolite // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. V. 202. P. 44-49.
30. Yang X., Epieng F. E., Liu Y., Yang R. T. Heats of adsorption on mixed-cation LiNa-LSX: Estimating SIII site occupancy by Li // *Chemical Engineering Science*. 2018. V. 178. P. 194-198.
31. Hutson N. D., Reisner B. A., Yang R. T., Toby B. H. Silver ion-exchanged zeolites Y, X, and low-silica X: Observations of thermally induced cation/clustermigration and the resulting effects on the equilibrium adsorption of nitrogen // *Chemistry of Materials*. 2000. V. 12. P. 3020-3031.
32. Esposito S., Ferone C., Pansini M., Bonaccorsi L., Proverbio E. A comparative study of the thermal transformations of Ba-exchanged zeolites A, X and LSX // *Journal of the European Ceramic Society*. 2004. V. 24, № 9. P. 2689-2697.

33. Yang X., Epietang F. E., Li J., Wei Y., Liu Y., Yang R. T. Sr-LSX zeolite for air separation // *Chemical Engineering Journal*. 2019. V. 362. P. 482-486.
34. Panezai H., Fan M., Sun J., Bai S., Wu X. Influence of Ca^{2+} or Na^+ extraframework cations on the thermal dehydration and related kinetic performance of LSX zeolite // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2016. V. 99. P. 1-10.
35. Hutson N. D., Yang R. T. Structural effects on adsorption of atmospheric gases in mixed Li,Ag-X-zeolite // *AIChE Journal*. 2000. V. 46, № 11. P. 2305-2317.
36. Oka H., Kasahara S., Okada T., Yoshida S., Harada A., Ohki H., Okuda T. Characterization of lithium sites in dehydrated LiCaNaLSX by ^7Li MAS NMR spectroscopy // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002. V. 51, № 1. P. 1-5.
37. Epietang F. E., Yang X., Li J., Liu Y., Yang R. T. Mixed-cation LiCa-LSX zeolite with minimum lithium for air separation // *American Institute of Chemical Engineers (AIChE J)*. 2018. V. 64. P. 406–415.
38. Epietang F. E., Yang X., Li J., Wei Y., Liu Y., Yang R. T. Air separation sorbents: Mixed-cation zeolites with minimum lithium and silver // *Chemical Engineering Science*. 2019. V. 198. P. 43-51.
39. Panezai H., Sun J. H., Jin X. Q., Ullah R. Location of silver clusters confined in FAU skeleton of dehydrated bi-metallic $\text{Ag}_x\text{M}_{96-x}$ -LSX ($\text{M} = \text{Na}^+, \text{Li}^+$) zeolite and resultant influences on N_2 and O_2 adsorption // *Separation and Purification Technology*. 2018. V. 197. P. 418-431.
40. Aguilar-Armenta G., Hernandez-Ramirez G., Flores-Loyola E., Ugarte-Castaneda A., Silva-Gonzalez R., Tabares-Munoz C., Jimenez-Lopez A., Rodriguez-Castellon E. Adsorption kinetics of CO_2 , O_2 , N_2 , and CH_4 in cation-exchanged clinoptilolite // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V. 105. P. 1313-1319.
41. Choudary N. V., Jasra R. V., Bhat S. G. T. Sorption of nitrogen, oxygen and argon in mordenite type zeolites // *Indian Journal of Chemistry Section A*. 1999. V. 38. P. 34-39.
42. Акулов А. К. Особенности процессов в установках адсорбционного разделения воздуха // *Технические газы*. 2006. № 6. С. 39-42.
43. Kazansky V. B. Drift spectra of adsorbed dihydrogen as a molecular probe for alkaline metal ions in faujasites // *Journal of Molecular Catalysis. A: Chemical*. 1999. V. 141, № 1-3. P.83-94.
44. Алехина М. Б. Свойства и особенности поведения микропористых адсорбентов (цеолитов и активных углей), предназначенных для новых процессов очистки и разделения газов: дис... д-ра хим. наук / М. Б. Алехина. – Москва, 2006. С. 50-109.
45. Yang R. T. Air separation by pressure swing adsorption using superior adsorbents // *Report FG--26-98FT40115-02*. 2001. V. 34, № 1. P. 191.
46. Wu C.W., Kothare M. V., Sircar S. Equilibrium isotherm and mass transfer coefficient for adsorption of pure argon on small particles of pelletized lithium-exchanged low silica X zeolite // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015. V. 54, № 8. P. 2385-2390.

LSX Zeolites: synthesis, properties and applications

G. F. Garieva^{1*}, A. Kh. Ishkildina², O. S. Travkina^{2,3}, B. I. Kutepov^{2,3}

¹Ishimbay Specialized Chemical Catalysts Plant LLC,
453203, Ishimbay, Levy Bereg Street, 6, Republic of Bashkortostan, Russia.

²Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

³Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
"Ufa State Petroleum Technological University"
Russia, Republic of Bashkortostan, 450064, Ufa, Kosmonavtov Street, 1

*Email: simchanka@mail.ru

Review of literature data on the synthesis, properties and applications of LSX zeolite.

Keywords: LSX zeolite, adsorption, synthesis, crystallization, sodium aluminate, sodium silicate, aluminosilicate hydrogel, gel aging, ion exchange, gas separation

DOI: 10.15643/swipс-2025-5

Титан-катализируемое циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к 1,3,5-циклогептатриенам в синтезе трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов

Г. Н. Кадикова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: Kad.Gulnara@gmail.com

Изучены реакции $[6\pi+2\pi]$ циклоприсоединения 1,2-циклононадиена к 1,3,5-циклогептатриенам в присутствии двухкомпонентной титансодержащей каталитической системы $TiX_2Cl_2-Et_2AlCl$ ($X = Cl, aсас, i-PrO$). Содимеризация проходит с образованием трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов с выходами 64-85 % в виде двух *син*- и *анти*-стереоизомеров, структура которых доказана с использованием методов одно- и двумерной спектроскопии ЯМР.

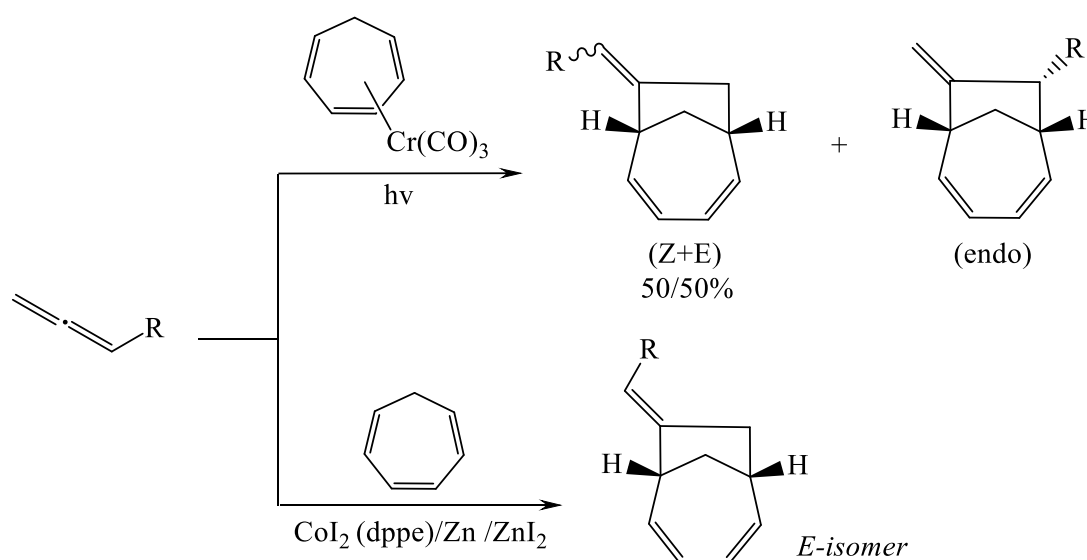
Ключевые слова: металлокомплексный катализ; реакции циклоприсоединения; 1,3,5-циклогептатриены; 1,2-диены; трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триены

Реакции циклоприсоединения, катализируемые комплексами переходных металлов, привлекают внимание исследователей благодаря возможности эффективных и стереоселективных превращений циклогептатриенов, норборнадиенов, циклооктатетраенов, циклических алленов и алкинов, приводящих к образованию полициклических углеводородов заданной структуры [1-3].

Согласно анализу литературных данных, реакции циклоприсоединения 1,2-диенов к 1,3,5-циклогептатриенам представлены в работе по фотохимическому $[6\pi+2\pi]$ -циклоприсоединению алленов к (η^6 -циклогептатриен)трикарбонилхром(0),

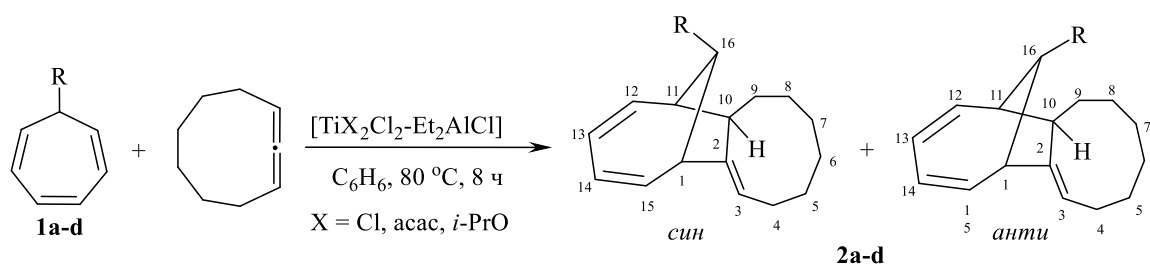
приводящему к образованию замещенных бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов с выходами 23–64 % [4]. Описанная реакция характеризуется низкой регио- и стереоселективностью, которая в значительной степени зависит от стерических и электронных факторов, оказываемых заместителями при алленовой группе. О кобальт(I)-катализируемых реакциях содимеризации 1,2-диенов с циклогептатриеном впервые сообщил Г. Буоно в 2011 году [5]. В отличие от Cr(0)-промотируемых реакций кобальт(I)-катализируемое циклоприсоединение характеризуется более высокой селективностью и приводит к образованию бицикло[4.2.1]нона-2,4-диенов с выходами 54-93 % в виде единственного регио- и *E*-стереоизомера (Схема 1):

Схема 1



В развитие исследований по синтезу практически важных мостиковых карбоциклов на основе реакций содимеризации циклических полиенов мы впервые изучили титан-катализируемое циклоприсоединение циклического 1,2-диена – 1,2-циклононадиена к 1,3,5-циклогептатриенам [6]. В качестве катализаторов были использованы TiCl₄, Ti(асас)₂Cl₂ и Ti(*i*-PrO)₂Cl₂ в сочетании с алюминийорганическим восстановителем Et₂AlCl. Обнаружено, что 1,3,5-циклогептатриены **1a-d** вступают в реакцию с 1,2-циклононадиеном в присутствии титансодержащей каталитической системы TiX₂Cl₂-Et₂AlCl (X = Cl, асас, *i*-PrO) в бензоле за 8 часов при 80 °С с образованием трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов **2a-d** с выходами 64-85 % (Схема 2):

Схема 2



R	Катализатор	Аддукт	Выход (%)
H	Ti(acac) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2a)	74
	TiCl ₄ -Et ₂ AlCl	(2a)	69
	Ti(<i>i</i> -PrO) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2a)	64
Me	Ti(acac) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2b) син:анти 2:1	82
	TiCl ₄ -Et ₂ AlCl	(2b) син:анти 2:1	78
	Ti(<i>i</i> -PrO) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2b) син:анти 2:1	73
Et	Ti(acac) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2c) син:анти 3:1	85
	TiCl ₄ -Et ₂ AlCl	(2c) син:анти 3:1	80
	Ti(<i>i</i> -PrO) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2c) син:анти 3:1	77
Allyl	Ti(acac) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2d) син:анти 8:1	78
	TiCl ₄ -Et ₂ AlCl	(2d) син:анти 8:1	70
	Ti(<i>i</i> -PrO) ₂ Cl ₂ -Et ₂ AlCl	(2d) син:анти 8:1	68

В спектрах ЯМР ¹H и ¹³C трициклического аддукта **2a** присутствует один набор сигналов, соответствующий C–H связи протонной спиновой системы с углеродными атомами в двумерных экспериментах COSY, HSQC и HMBC. Конфигурацию аннелированного циклононенового фрагмента установили на основании значения константы спин-спинового взаимодействия ³J (H(9)H(10)) = 11 Гц, которая свидетельствует о *транс*-расположении взаимодействующих протонов. В результате реакции 1,2-циклононадиена с 7-метил-, этил- и аллил-1,3,5-циклогептатриенами **1b-d** образуются трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триены **2b-d** с выходами 68-85 % в виде двух изомеров с *син*- и *анти*-ориентированными заместителями при мостиковом атоме углерода C(16). Конфигурация циклононенового фрагмента определена на основании значения константы спин-спинового взаимодействия, например, в случае аддукта **2b** ³J (H(9)H(10)) = 10 Гц (*син*), ³J (H(9)H(10)) = 9 Гц (*анти*), что свидетельствует о *транс*-расположении взаимодействующих протонов. Следовательно, аннелированный цикл при C(10) имеет *экзо*-ориентацию относительно мостикового углеродного атома C(16).

Таким образом, предложен эффективный одnoreакторный метод синтеза новых мостиковых трициклических соединений – трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-

триенов на основе титан-катализируемого [6 π +2 π] циклоприсоединения 1,2-циклононадиена к 1,3,5-циклогептатриенам.

Экспериментальная часть

Хроматографический анализ проводили на приборе Shimadzu GC-9A, колонка 2000 x 2 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5 %) на Chromaton N-AW-HMDS (0.125-0.160 мм), газ-носитель – гелий (30 мл/мин), при программировании температуры от 50 до 300 °C со скоростью 8 °C/мин. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C записаны в CDCl_3 на спектрометрах “Bruker Avance-500” (125 МГц для ^{13}C и 500 МГц для ^1H), химические сдвиги даны относительно тетраметилсилана. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе фирмы Karlo Erba, модель 1106. Все реакции проводились в токе аргона.

Трицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (2a). Бесцветная вязкая жидкость. Выход 74 %. Найдено (%): С 89.59, Н 10.36. $\text{C}_{16}\text{H}_{22}$. Вычислено (%): С 89.65, Н 10.35. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1.28–1.59 (м, 8H); 1.37–1.38 (м, 1H); 1.61–1.63 (м, 1H); 1.86 (д, 1H, $J = 12$ Гц); 2.11–2.13 (м, 1H); 2.24–2.26 (м, 1H); 2.33–2.35 (м, 1H); 2.43 (дт, 1H, $J_{\text{д}} = 12$, $J_{\text{т}} = 7$ Гц); 2.87 (д, 1H, $J = 11$ Гц); 3.50 (т, 1H); 5.22 (к, 1H, $J = 6$ Гц); 5.60–5.62 (м, 1H); 5.64–5.66 (м, 1H); 5.97–5.99 (м, 1H); 6.16–6.18 (м, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: 21.5; 27.6; 27.7; 29.2; 30.0; 30.5; 33.84; 43.57; 50.26; 58.76; 123.01; 123.25 (2C); 137.62; 139.82; 155.94. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 214 $[\text{M}]^+$ (39), 157 (11), 143 (24), 129 (53), 117 (80), 104 (19), 91 (100), 79 (28), 67 (18).

16-Метилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (2b) (син.анти / 2:1). Прозрачная вязкая жидкость. Выход 82 %. Найдено (%): С, 89.35; Н, 10.58. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}$. Вычислено (%): С, 89.41; Н, 10.59. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: (син) 1.02 (д, 3H, $J = 8$ Гц), 1.33–1.60 (м, 9H), 1.66–1.73 (м, 1H), 2.10–2.29 (м, 3H), 2.63–2.71 (м, 1H), 2.85 (д, 1H, $J = 10$ Гц), 3.37 (т, 1H, $J = 8$ Гц), 5.17–5.24 (м, 1H), 5.67–5.75 (м, 2H), 5.82–5.92 (м, 2H); (анти) 1.28 (д, 3H, $J = 8$ Гц), 1.33–1.60 (м, 5H), 1.89–1.92 (м, 5H), 2.10–2.29 (м, 3H), 2.47 (кв, 1H, $J = 7$ Гц), 2.92 (д, 1H, $J = 9$ Гц), 3.10 (д, 1H, $J = 9$ Гц), 5.17–5.24 (м, 1H), 5.52–5.59 (м, 2H), 5.98–6.08 (м, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м.д.: (син): 12.83, 21.35, 27.75, 27.92, 29.64, 29.85, 31.46, 34.34, 48.73, 55.69, 59.38, 123.04, 124.25, 125.03, 135.01, 135.25, 157.41; (анти) 21.59, 21.69, 28.16, 28.59, 29.79, 30.72, 35.81, 38.06, 54.96, 56.92, 58.09, 122.14, 122.24, 122.33, 138.27, 138.92, 158.14. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$ (%)): 228 $[\text{M}]^+$ (47), 207 (24), 185

(7), 174 (14), 157 (11), 143 (24), 131 (77), 117 (36), 105 (32), 91 (100), 77 (23), 55 (19), 41 (29).

16-Этилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (2c) (син.анти / 3:1).

Прозрачная вязкая жидкость. Выход 85 %. Найдено (%): С, 89.07; Н, 10.78. C₁₈H₂₆. Вычислено (%): С, 89.19; Н, 10.81. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (син, анти) 0.89-0.97 (м, 6H), 1.48-1.56 (м, 16H), 1.84-1.89 (м, 8H), 2.03-2.26 (м, 6H), 2.70-2.87 (м, 4H), 2.94-3.00 (м, 2H), 5.16-5.20 (м, 2H), 5.54-5.69 (м, 4H), 5.75-5.87 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (син): 13.27, 20.84, 21.05, 27.88, 28.50, 28.69, 30.38, 30.91, 41.47, 46.94, 53.07, 53.58, 118.87, 124.34, 127.46, 132.10, 133.56, 153.85; (анти) 12.60, 25.46, 26.17, 26.47, 28.03, 29.01, 30.65, 30.98, 45.02, 48.84, 50.63, 54.71, 119.96, 122.84, 125.83, 135.56, 137.27, 152.70. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 242 [M]⁺ (46), 213 (15), 199 (6), 188 (17), 157 (16), 145 (71), 129 (49), 117 (48), 105 (18), 91 (100), 79 (21), 55 (18).

16-Аллилтрицикло[9.4.1.0^{2,10}]гексадека-2,12,14-триен (2d) (син.анти / 8:1).

Прозрачная вязкая жидкость. Выход 78 %. Найдено (%): С, 89.64; Н, 10.29. C₁₉H₂₆. Вычислено (%): С, 89.70; Н, 10.30. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: (син, анти) 1.28-1.61 (м, 12H), 1.83-1.89 (м, 8H), 2.00-2.15 (м, 5H), 2.19-2.22 (м, 4H), 2.28-2.30 (м, 1H), 2.70-2.77 (м, 2H), 2.91-2.95 (м, 2H), 2.96-2.98 (м, 2H), 4.93-5.06 (м, 4H), 5.15-5.18 (м, 2H), 5.56-5.61 (м, 2H), 5.65-5.69 (м, 2H), 5.74-5.78 (м, 2H), 5.80-5.88 (м, 4H). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: (син): 21.04, 27.83, 28.44, 28.66, 30.35, 30.87, 32.51, 39.05, 47.03, 52.96, 53.60, 114.88, 119.15, 124.44, 127.51, 132.00, 133.32, 138.64, 153.46; (анти) 20.81, 27.99, 29.03, 30.64, 30.74, 30.95, 37.61, 40.86, 48.33, 50.59, 54.58, 115.58, 117.58, 122.93, 125.32, 134.62, 135.33, 135.71, 152.35. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн} (%)): 254 [M]⁺ (16), 213 (46), 157 (8), 143 (16), 129 (54), 117 (44), 105 (17), 91 (100), 79 (27), 67 (23), 55 (23), 41 (33).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0047).

Результаты получены на уникальном оборудовании в Центре коллективного пользования «Агидель» (Уфимский федеральный исследовательский центр РАН).

Литература

1. Дьяконов В. А., Кадикова Г. Н., Джемилев У. М. Химия 1,3,5-циклопептатриенов с участием комплексов переходных металлов // Успехи химии. 2018. Т. 87, № 8. С. 797-820.
2. Lautens M., Klute W., Tam W. Transition metal-mediated cycloaddition reactions // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 49-92.

3. Fruhauf H. Metal-assisted cycloaddition reactions in organotransition metal chemistry // Chem. Rev. 1997. V. 97. P. 523-596.
4. Rigby J. H., Laurent S. B., Kamal Z., Heeg M. J. Chromium(0)-promoted $[6\pi+2\pi]$ cycloadditions of allenes with cycloheptatriene // J. Org. Lett. 2008. V. 10. P. 5609-5612.
5. Clavier H., Jeune K. L., Riggi I., Tenaglia A., Buono G. Highly selective cobalt-mediated $[6+2]$ cycloaddition of cycloheptatriene and allenes / J. Org. Lett. 2011. V. 13, № 2. P. 308-311.
6. Dzhemilev U. M., Kadikova G. N., Kolokoltsev D. I., D'yakonov V. A. Catalytic $[6n+2\pi]$ -cycloaddition of alkynes, 1,2- and 1,3-dienes to 1,3,5-cycloheptatrienes involving Ti complexes // Tetrahedron. 2013. V. 69. P. 4609-4611.

Titanium-catalyzed cycloaddition of 1,2-cyclononadiene to 1,3,5-cycloheptatrienes in the synthesis of tricyclo[9.4.1.0^{2,10}]hexadeca-2,12,14-trienes

G. N. Kadikova*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: Kad.Gulnara@gmail.com

The $[6\pi+2\pi]$ cycloaddition reactions of 1,2-cyclononadiene to 1,3,5-cycloheptatrienes in the presence of a two-component titanium-containing catalytic system $TiX_2Cl_2-Et_2AlCl$ ($X = Cl, acac, i-PrO$) were studied. Codimerization proceeds with the formation of tricyclo[9.4.1.0^{2,10}]hexadeca-2,12,14-trienes in 64-85% yields as two *syn*- and *anti*-stereoisomers, the structure of which was proven using one- and two-dimensional NMR spectroscopy.

Keywords: metal complex catalysis, cycloaddition reactions, 1,3,5-cycloheptatrienes, 1,2-dienes, tricyclo[9.4.1.0^{2,10}]hexadeca-2,12,14-trienes

DOI: 10.15643/swipc-2025-6

Однореакторный синтез *N,N'*-дизамещенных пергидро гексаазадибензотетраценов

В. Ю. Кирсанов, Ю. С. Блохина, Е. Б. Рахимова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075, г. Уфа, проспект Октября, 141.

*E-mail: rakhimovaelena@mail.ru

Однореакторной каталитической гетероциклизацией тетраазапергидротетрацена с формальдегидом и первичными ароматическими аминами синтезированы новые представители *N,N'*-дизамещенных пергидро гексаазадибензотетраценов.

Ключевые слова: катализ, гетероциклизация, тетраазапергидротетрацен, формальдегид, первичные амины, полициклические соединения

Транс-1,2-диаминоциклогексан (1,2-ДАЦГ) [1] представляет собой чрезвычайно удобный и эффективный строительный блок в синтезе биологически активных молекул. На основе рацемического (\pm)-*транс*-1,2-ДАЦГ получены макроциклические [2] производные с антипролиферативной активностью *in vitro* против линий раковых клеток человека (MCF-7, HCT-116, A375). Синтезированы полициклические [3,4] соединения, оказывающие цитоксическое действие в отношении линий раковых клеток человека (HepG2, HCT-116, SH-SY5Y, MCF-7, A549, Jurkat, THP-1) и проявляющие противоопухолевую активность *in vitro* в отношении клеточной линии гистиоцитарной лимфомы человека (U937). Из энантиомерно чистого (*R,R*)-1,2-ДАЦГ получены хиральные аминоспирты [5], являющиеся потенциальными ингибиторами фосфатазы РТР1В и перспективными лекарственными средствами для терапии сахарного диабета 2-го типа. Реакцией (*R,R*)-1,2-ДАЦГ с ароматическими нуклеофилами синтезированы хиральные аддукты Манниха [6], которые обладают антипролиферативной активностью, сравнимой с цисплатином. (*S,S*)-1,2-ДАЦГ

находит применение в синтезе хиральных имидазольных [7] производных, представляющих интерес для медицинской химии, а также в получении лигандов [8] для Pd-катализируемого синтеза широкого спектра хиральных продуктов. В связи с этим, задача данной работы заключалась в синтезе новых *N,N'*-дизамещенных полициклических аддуктов на основе *транс*-1,2-ДАЦГ для расширения библиотеки потенциально активных полиазаполициклов пергидротетраценового ряда.

Ранее [9] нами была показана возможность синтеза дихлор(бром,фтор)фенилзамещенных пергидро-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензотетраценов. Следует отметить, что *п*-галогенанилины (*п*-ClC₆H₄NH₂, *п*-BrC₆H₄NH₂, *п*-FC₆H₄NH₂) являются эффективными аминсубстратами и позволяют получать пергидрогексаазадибензотетрацены с более высокими выходами по сравнению с другими изомерами галогенанилинов. С целью расширения круга соединений, способных вступать в мультикомпонентную реакцию конденсации, мы изучили возможность синтеза дийодфенилзамещенных пергидро-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензотетраценов. Установили, что в оптимальных условиях (5 мол. % YbCl₃·6H₂O, 20 °C, 3 ч, растворитель MeOH) тетраазапергидротетрацен (**1**), полученный *in situ* из (±)-*транс*-1,2-ДАЦГ и глиоксаля, взаимодействует с формальдегидом и изомерными йоданилинами (*о*-IC₆H₄NH₂, *п*-IC₆H₄NH₂) с селективным образованием (3b*R*^{*},7a*R*^{*},10b*R*^{*},14a*R*^{*}-*цис*-14с,14d)-2,9-бис(йодфенил)октадекагидро-1*H*,8*H*-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[*fg,op*]тетраценов (**2**, **3**) с выходами 42 и 65 % (Схема 1). Вероятно, конденсация тетраазапергидротетрацена с формальдегидом под действием YbCl₃·6H₂O как катализатора включает стадию образования тетрагидроксиметилпроизводного **A**. Последующая циклоконденсация промежуточного интермедиата с первичным амином приводит к целевым *N,N'*-дизамещенным гексаазапергидродибензотетраценам. В спектрах ЯМР полученных соединений **2** и **3** наблюдается спектральная картина, характерная для стереохимических особенностей пергидрогексаазадибензотетраценов с *R*^{*},*R*^{*},*R*^{*},*R*^{*}-относительной конфигурацией хиральных центров при углеродных атомах C^{3b}, C^{7a}, C^{10b}, C^{14a} и с *цис*-сочленением пиперазиновых колец по связи C^{14c}-C^{14d}. В дальнейшем мы планируем осуществить синтез бис-азидпроизводных исходя из полученных гексаазадибензотетраценов с целью введения в полициклическую молекулу 1,2,3-триазольных фрагментов, обладающих широким спектром биологической активности.

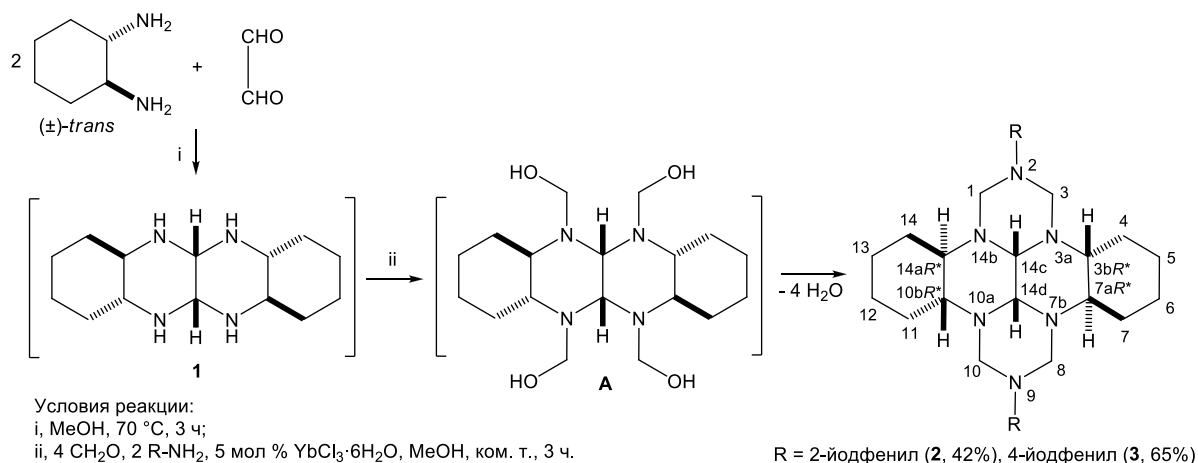


Схема 1 – Каталитическая циклоконденсация тетразапергидротетрацена с формальдегидом и йоданилинами

В продолжение исследования оценена возможность синтеза энантиомерно чистых *M,N'*-дизамещенных пергидро-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензотетраценов на основе одnoreакторной каталитической гетероциклизации 5,6,11,12-тетразапергидротетрацена (4, 4'), полученного *in situ* из (*R,R*)- или (*S,S*)-1,2-ДАЦГ (Схема 2). Следует отметить, что ариламины являются эффективными субстратами в катализируемой YbCl₃·6H₂O мультикомпонентной конденсации с тетразапергидротетраценом и формальдегидом [10]. Установлено, что циклоконденсация тетразапергидротетраценов (4, 4') с формальдегидом *л*-аминофенолом в условиях (5 мол. % YbCl₃·6H₂O, 20 °С, 3 ч, растворитель MeOH) проходит с селективным образованием определенного энантиомерно чистого 2,9-бис(гидроксифенил)-октадекагидро-1*H*,8*H*-2,3а,7b,9,10а,14b-гексаазадибензо[*fg,op*]тетрацена (5, 5') (Схема 2). Соединения 5 и 5' представляют собой зеркальные отражения друг друга, их спектральные характеристики полностью совпадают. Синтезированные энантиомеры 5 и 5' получены с сохранением отрицательного или положительного значения углов плоскости поляризации в зависимости от исходного оптически чистого диамина (*R,R*)-(-)1,2-ДАЦГ или (*S,S*)-(+)-1,2-ДАЦГ. В связи с этим, им можно приписать *R,R,R,R*- или *S,S,S,S*- конфигурацию хиральных центров при углеродных атомах C^{3b}, C^{7a}, C^{10b}, C^{14a}.

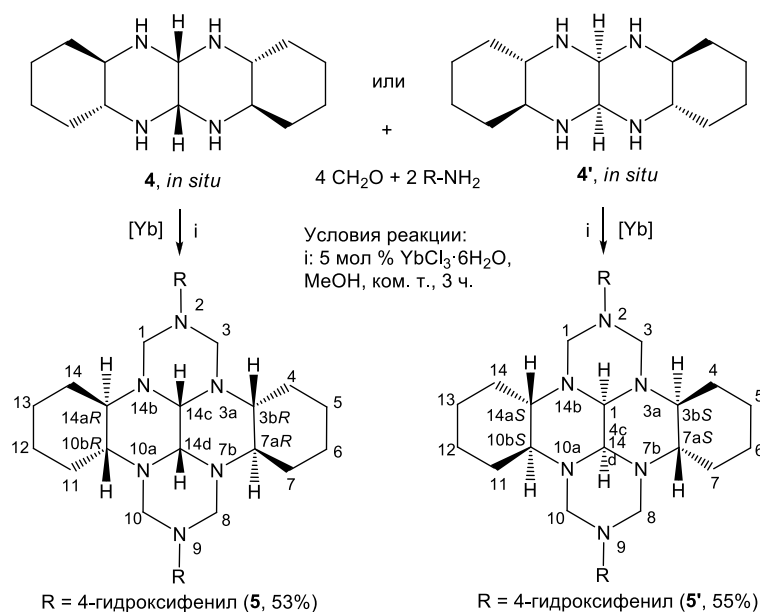


Схема 2 – Каталитическая гетероциклизация оптически чистых тетразапергидротетраценов с формальдегидом и *L*-аминофенолом

Таким образом, нами синтезированы новые *N,N*-дизамещенные полициклические гетероциклы на основе рацемического и оптически чистых 1,2-ДАЦГ. Полученные полиазаполициклы пергидротетраценового ряда представляют интерес в качестве соединений с потенциальной биологической активностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0037, FMRS-2025-0041).

Литература

1. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu. The synthesis of bi(poly)- and macrocyclic derivatives of *trans*-diaminocyclohexane (microreview) // Chem. Heterocycl. Compd. 2023. V. 59, Is. 9/10. P. 634–636.
2. Morales F., Ramirez A., Morata-Tarifa C., Navarro S.A., Marchal J.A., Campos J.M., Conejo-Garcia A. Antitumoral Activity of 1,2-Diaminocyclohexane Derivatives in Breast, Colon and Skin Human Cancer Cells // Future Med. Chem. 2017. V. 9. P. 293–302.
3. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Tret'yakova E.V., Khalilov L.M., Ibragimov A.G., Dzhemileva L.U., D'yakonov V.A., Dzhemilev U.M. Synthesis, structure, and antitumor activity of 2,9-disubstituted perhydro 2,3a,7b,9,10a,14b-hexaazadibenzotetracenes // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 21039–21048.
4. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Kuzmina U.Sh., Galyautdinov I.V., Vakhitova Yu.V. Synthesis and cytotoxic activity of new hexaazadibenzotetracenes derived from *trans*-1,2-diaminocyclohexane // Mendeleev Commun. 2023. V. 33. P. 112–114.

5. Kocakaya S.Ö., Karakaplan M., Scopelliti R. Synthesis and crystal structure of a chiral lactam and three amino alcohols as potential protein tyrosine phosphates 1B inhibitors // *Tetrahedron Asymmetry*. 2017. V. 28. P. 1342–1349.
6. Iwanejko J., Wojaczyńska E., Trynda J., Maciejewska M., Wietrzyk J., Kochel A., Wojaczynski J. New chiral Mannich adducts of di-*tert*-butylphenols and a bicyclic imine – Synthesis and antiproliferative activity // *Tetrahedron*. 2017. V. 73. P. 2276–2282.
7. Mlosto G., Celeda M., Jasinski M., Urbaniak K., Boratynski P.J., Schreiner P.R., Heimgartner H. 2-Unsubstituted Imidazole *N*-Oxides as Novel Precursors of Chiral 3-Alkoxyimidazol-2-ylidenes Derived from *trans*-1,2-Diaminocyclohexane and Other Chiral Amino Compounds // *Molecules*. 2019. V. 24. P. 4398.
8. Zhang Y., Chong E., White J.A.H., Radomkit S., Xu Y., Kosnik S.C., Lorenz J.C. An Improved Scalable Process for the Synthesis of (S,S)-DACH-Ph Trost Ligand // *Synlett*. 2022. V. 33. P. 1287–1289.
9. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Ibragimov A.G. One-Pot Synthesis of 2,9-Bis(halophenyl)-Substituted Perhydrohexaazadibenzotetracenes // *Russ. J. Org. Chem.* 2022. V. 58, № 3. P. 322–326.
10. Rakhimova E.B., Kirsanov V.Yu., Mescheryakova E.S., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. Stereochemical outcome of perhydro hexaazadibenzotetracene formation from *trans*-1,2-diaminocyclohexane // *Mendeleev Commun.* 2020. V. 30. P. 308–310.

One-pot synthesis of N,N'-disubstituted perhydro hexaazadibenzotetracenes

V. Yu. Kirsanov, Yu. S. Blokhina, E. B. Rakhimova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*E-mail: rakhimovaelena@mail.ru

New representatives of N,N'-disubstituted perhydro hexaazadibenzotetracenes were synthesized by single-reactor catalytic heterocyclization of tetraazaperhydrotetracene with formaldehyde and primary aromatic amines.

Keywords: catalysis, heterocyclization, tetraazaperhydrotetracene, formaldehyde, primary amines, polycyclic compounds

DOI: 10.15643/swipc-2025-7

Предикторный (*in silico*) анализ серии новых 2-сульфанилметилгетероауксинов

Д. В. Леонтьев, Н. С. Ахмадиев, В. Р. Ахметова*

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: vnirara@mail.ru

Для ряда новых 2-сульфанилметилгетероауксинов проведен *in silico* анализ в программе OSIRIS Property Explorer на их соответствие правилу пяти Липинского (RO5). С помощью программы GUSAR найдены критерии токсичности. Показано, что для разработки лекарственных средств среди синтезированных 2-сульфанилметилгетероауксинов наиболее перспективным является аннелированный гетероауксинотиадиазокан **5**.

Ключевые слова: 2-сульфанилметилгетероауксины, предикторный анализ, “drug-likeness”, правило пяти Липинского, аннелированные гетероциклы

Предикторный (*in silico*) анализ с использованием компьютерных методов позволяет провести виртуальный отбор молекул по критерию подобия лекарству (*drug-likeness*) на этапе проектирования методологии синтеза, что существенно ускоряет и удешевляет исследования, предшествующие первичному биологическому скринингу [1, 2]. С другой стороны, поиск лекарственно-подобных соединений позволяют целенаправленно вести оптимизацию структуры и соответствующие свойства молекул на всех этапах конструирования соединений. Ключевым моментом для получения прогноза в большинстве случаев является выбор структурной формулы базовой молекулы [3]. Следует отметить, что сочетание *in silico* и *in-vitro* методов оценки биологической активности и безопасности соединений, как синергетический эффект, позволяет снизить риск получения отрицательных результатов на поздних этапах научно-прикладных исследований. Рост и значимость предикторного анализа,

как инструмента прогнозирования лекарственно-подобных молекул, демонстрируется значительным ростом количества публикаций в базе данных PubMed® при использовании в поисковике словосочетания “*in-silico prediction drugs*” [4].

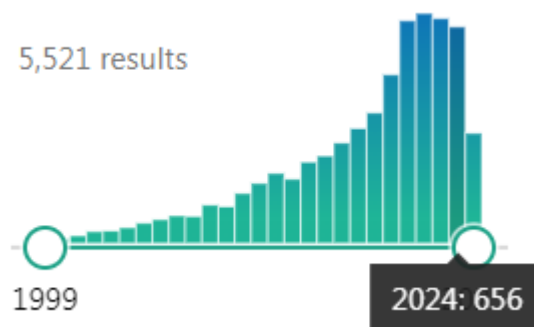


Рисунок 1 – Динамика количества публикаций в базе данных PubMed® при использовании фразы “*in-silico prediction drugs*”

В данной работе проведен предикторный анализ критерия биодоступности серии соединений класса 2-сульфанилметилгетероауксинов **1-5**, *one-pot* синтез которых представлен ранее в работе [5]. В основу синтеза положена мультикомпонентная реакция гетероауксина (IAA) с формальдегидом и тиолами. В случае бифункциональных 1,2-аминотиолов происходит внутримолекулярная циклоконденсация с образованием аннелированных гетероциклов – гетероауксинотиадиазоканов **4** и **5**. Мультикомпонентная реакция реализуется в присутствии катализатора пиридина.

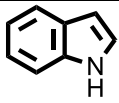
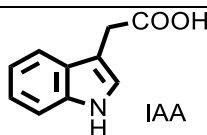
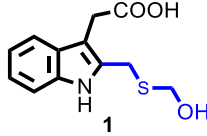
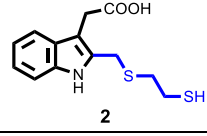
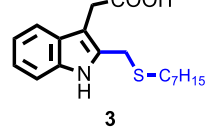
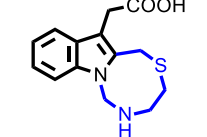
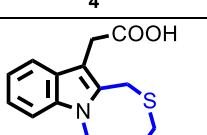
Анализ структур молекул 1H-индола, гетероауксина, синтезированных соединений **1-5** на соответствие правилу пяти Липинского (RO5) и оценка их токсикологических свойств (Таблица 1) проведены с использованием программ открытого доступа OSIRIS Property Explorer [6] и GUSAR [7].

Результаты расчетов молекулярных дескрипторов сведены в таблице 1. Установлено, что все соединения соответствуют условиям малых молекул, а именно, молекулярная масса соединений не превышает 500 Da.

Коэффициент липофильности $\log P$ показывает, насколько хорошо соединение растворяется в неполярных растворителях. Так, S-производные индола **1-3** имеют параметр липофильности >1.2 $\text{Clog}(P)$ и хорошо растворяются в хлороформе.

Гетероауксин имеет немного большую гидрофильность (1.18 Clog(P)) и растворяется в более полярных растворителях, например, в этилацетате. Соединения **4** и **5** имеют низкую липофильность (<0.3 Clog(P)) и растворяются только в сильнополярных органических растворителях (спирты, ДМСО). Касательно оценки токсикологии, расчёты показали, что соединения **1-5** относятся к малотоксичным веществам (**4** или **5** класс опасности).

Таблица 1 – Предикторный анализ индола, гетероауксина, соединений **1-5** на соответствие правилу пяти Липинского и оценка их токсичности

Соединение	MW (≤ 500)	Доноры водородной связи (≤ 5)	Акцепторы водородной связи (≤ 10)	Липофильность (≤ 5), Clog(P)	Площадь полярной поверхности молекулы ($\leq 140\text{\AA}$), TPSA	Rat IP LD ₅₀ (mg/kg)	Rat IV LD ₅₀ (mg/kg)	Rat Oral LD ₅₀ (mg/kg)	Rat SC LD ₅₀ (mg/kg)
 1H-indole	117.2	1	1	1.70	15.8	997 (5)	1466 (-)	2260 (5)	1660 (5)
 IAA	175.2	2	3	1.18	53.1	684 (5)	120 (4)	1933 (4)	358 (4)
 1	265.3	3	4	1.26	98.6	1035 (5)	256 (4)	1061 (4)	836 (4)
 2	281.4	2	3	2.12	117.2	-	267 (4)	503 (4)	610 (4)
 3	319.5	2	3	4.46	78.4	503 (5)	143 (4)	1372 (4)	-
 4	276.4	2	4	0.24	79.56	-	173	-	-
 5	320.4	3	6	-0.68	116.86	-	521 (5)	-	-

Таким образом, предикторный (*in silico*) анализ ряда новых 2-сульфанилметилгетероауксинов показал, что соединения удовлетворяют условиям правила пяти Липинского и, соответственно, пригодны в качестве универсальных «строительных блоков» для последующей оптимизации структур. Низкие значения параметров токсичности (4 и 5 класс) целевых молекул демонстрируют их потенциал в качестве базовых структур для разработки лекарственных агентов на их основе. Наиболее подходящим из которых, согласно прогнозу, является аннелированный гетероауксинотиадиазокан со структурой 5.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Министерства науки и высшего образования РФ (FMRS-2025-0037 и FMRS-2025-0041).

Литература

1. Зефирова О.Н., Балакин К.В., Красавин М.Ю., Палюлин В.А., Поройков В.В., Радченко Е.В., Салахутдинов Н.Ф., Спасов А.А., Фисенко В.П., Бачурин С.О. Глоссарий русскоязычных терминов в медицинской химии // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 12. С. 2381–2395.
2. Ахмадиев Н.С. Предикторный (*in silico*) анализ серии новых бис(арилсульфанилдикетонов) // Научные труды Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН. Т. 2 / отв. ред. Д. Ш. Сабилов. – Санкт-Петербург: Издательство Социально-гуманитарное знание, 2024. С. 10–14.
3. Поройков В.В., Дмитриев А.В., Дружиловский Д.С., Иванов С.М., Лагунин А.А., Погодин П.В., Рудик А.В., Савосина П.И., Тарасова О.А., Филимонов Д.А. Оценка безопасности фармакологически активных веществ *in silico* с применением методов машинного обучения: обзор // Безопасность и риск фармакотерапии. 2023. Т. 11, № 4. С. 372–389.
4. PubMed® –база данных биомедицинской литературы, журналов по наукам о жизни и онлайн-книг на основе библиографической базы статей по медицинским наукам MEDLINE, <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/>
5. Akhmetova V. R., Leont'ev D. V., Galimova E. M., Mescheryakova E. S. A one-pot thiomethylation of pyrrole and indoles // Chem. Heterocycl. Compd. 2023. V. 59. P. 826-832. DOI: 10.1007/s10593-024-03278-3.
6. Sander T. OSIRIS Property Explorer, Idorsia Pharmaceuticals Ltd, Switzerland. http://www.cheminfo.org/Chemistry/Cheminformatics/Property_explorer/index.html
7. GUSAR Online. Laboratory for Structure-Function Based Drug Design, Institute of Biomedical Chemistry (IBMC), Moscow, Russian. <http://www.way2drug.com/gusar/references.html>

Prediction (*in silico*) analysis of a series of new 2-sulfanylmethylheteroauxines

D. V. Leont'ev, N. S. Akhmadiev, V. R. Akhmetova*

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: vnirara@mail.ru

For a number of new 2-sulfanylmethylheteroauxines, an *in-silico* analysis was performed in the OSIRIS Property Explorer program for their compliance with the Lipinsky five rule (RO5). The criteria of toxicity were found using the GUSAR program. It has been shown that among the synthesized 2-sulfanylmethylheteroauxins, the most promising for the development of medicinal products is the annulated heteroauxinothiadiazocane **5**.

Keywords: 2-sulfanylmethylheteroauxines, predictive analysis, drag design, Lipinsky's rule of five, fused heterocycles

DOI: 10.15643/swipс-2025-8

Изучение влияния условий реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана на бифункциональном Pt-содержащем катализаторе Pt/SAPO-11

А. И. Малунув*, Д. В. Серебренников, А. Р. Забиров,
А. Н. Хазипова, М. Р. Аглиуллин

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: malunovv@mail.ru

Гидроизомеризация *n*-парафинов представляет интерес для производства дизельных топлив и базовых масел с пониженной температурой застывания. В работе изучено влияние температуры, соотношения $H_2/n-C_{16}$ и WHSV на гидроизомеризацию *n*-гексадекана на бифункциональном катализаторе 0,5 % Pt/SAPO-11. SAPO-11 с мольным отношением $SiO_2/Al_2O_3 = 0,2$ характеризовался кристалличностью 91 %, площадью поверхности 275 м²/г, концентрацией кислотных центров Бренстеда и Льюиса 84 и 27 мкмоль/г соответственно. Показано, что повышение температуры увеличивает конверсию *n*-гексадекана, но снижает селективность по *i*-C₁₆ из-за гидрокрекинга. Повышение соотношения $H_2/n-C_{16}$ увеличивает селективность по изомерам C₁₆, рост WHSV от 1 до 4 ч⁻¹ способствует формированию продуктов крекинга. Определены оптимальные условия достижения максимального выхода изомеров C₁₆: 320 °С, $H_2/n-C_{16} = 8:1$, WHSV = 2 ч⁻¹. Результаты могут быть использованы при разработке каталитических процессов изодепарафинизации топлив и масел.

Ключевые слова: соотношение водорода к *n*-гексадекану, SAPO-11, гидроизомеризация, время контакта, массовая скорость подачи сырья

В нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности цеолиты играют ключевую роль как основа современных катализаторов и адсорбентов [1, 2]. Несмотря на преобладание исследований алюмосиликатов, перспективными материалами последних десятилетий стали силикоалюмофосфатные молекулярные сита SAPO-n [3–5].

Среди таких катализаторов выделяется SAPO-11 (тип AEL), обладающий «умеренной» кислотностью, одномерной канальной структурой с порами $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$ [6]. Его Бренстедовские (БКЦ) и Льюисовские (ЛКЦ) кислотные центры формируются благодаря внедрению атомов кремния в алюмофосфатную решетку при кристаллизации [3–5].

Разработка и оптимизация каталитических систем для селективной изодепарафинизации *n*-алканов представляет значительный научный и прикладной интерес в контексте производства высококачественных низкозастывающих дизельных топлив. Целенаправленный синтез SAPO-11 с заданными характеристиками является необходимым первым шагом для обеспечения высокой активности и селективности [6–9].

Однако каталитическое поведение SAPO-11 в реакции гидроизомеризации сложным образом зависит от условий процесса. Параметры, такие как температура, определяющая баланс между скоростями изомеризации и вторичного крекинга; соотношение водорода к сырью, влияющее на селективность и стабильность катализатора; время контакта, контролирующее глубину превращения и вероятность побочных реакций, требуют тщательной оптимизации.

Исследование влияния этих параметров на конверсию и селективность в модельной реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана позволяет установить фундаментальные закономерности процесса и выявить оптимальные режимы функционирования синтезированного катализатора SAPO-11, что составляет основную цель данной работы.

Экспериментальная часть

Катализатор. Силикоалюмофосфатное молекулярное сито SAPO-11 с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.2$ синтезировали по ранее описанной методике [10]. Фракцию (0.1–0.2 мм) прокаливали в атмосфере воздуха при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Прокаленный носитель пропитывали по водопоглощению водным раствором

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ для достижения содержания Pt 0.5 мас. % от массы носителя. Пропитанный образец сушили при 100 °С в течение 24 ч, затем прокаливали при 550 °С в течение 5 ч. Прокаленный порошкообразный катализатор таблетировали, затем измельчали и выделяли фракцию 20-40 меш. Перед проведением реакции катализатор восстанавливали в токе водорода при 400 °С и 30 атм в течение 14 ч.

Каталитические испытания. Испытания проводили на лабораторной установке, оборудованной проточным изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора, при температурах от 260 °С до 360 °С. Давление в реакторе поддерживалось в 30 атм. Соотношение водорода к углеводороду варьировалось от 4 до 12 моль/моль, массовая скорость подачи сырья (WHSV) – от 1 до 4 ч⁻¹.

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе HRGC 5300 Mega Series («Carlo Erba», Италия) с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка 50 м, SE-30). Идентификацию продуктов реакции проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) в режиме ионизации пробы электронным ударом (температура ионного источника 200 °С, энергия ионизации 70 эВ) на приборе фирмы «Shimadzu» (Япония), хроматограф которого снабжен 50-метровой колонкой DB-5ms (фаза – (5 %-финил)-метилполисилоксан), с привлечением базы данных масс-спектров Willey (NIST 2011).

Методы анализа материалов.

Химический состав порошкообразного силикоалюмофосфатного молекулярного сита определяли с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на спектрометре Shimadzu EDX-7000P.

Фазовый состав порошкообразного образца определяли на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Сканирование осуществляли в области углов 2θ от 3 до 50° с шагом 1 град/мин. Обработку рентгенограмм и фазовый анализ проводили в программе Shimadzu XRD с привлечением базы данных PDF2. Кристалличность оценивали по содержанию аморфного гало в области от 20 до 30° 2θ в программе Shimadzu XRD Crystallinity [11].

Характеристики пористой структуры прокаленных образцов молекулярных сит оценивали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 на сорбтометре

Quantachrome Nova 1200e (США). Расчеты многоточечной удельной поверхности проводили по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Объем микропор в присутствии мезопор оценивали методом t-plot. Распределение пор по размеру рассчитывали по модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВН) по ветви десорбции.

Морфологию и размеры кристаллов порошкообразных образцов SAPO-11 определяли методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi Regulus SU 8220. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ.

Тип и концентрацию кислотных центров оценивали методом ИК-спектроскопии с адсорбцией пиридина. ИК-спектры адсорбированного пиридина регистрировали на ИК-спектрометре Bruker Vertex-70V с разрешением 4 см^{-1} . Пиридин адсорбировали на образцах молекулярных сит в течение 30 мин, затем проводили десорбцию при 250, 350 и 450 °С [11].

Результаты и их обсуждение

Исследование синтезированного силикоалюмофосфата SAPO-11 порошковой рентгеновской дифракцией и рентгенофлуоресцентным анализом показало, что полученный материал имеет химический состав – $\text{Al}_{1.00}\text{P}_{0.99}\text{Si}_{0.09}$ и высокую кристалличность – 91 %. Рентгенограмма молекулярного сита представлена на рисунке 1(а).

Полученная изотерма адсорбции-десорбции на образце катализатора приведена на рисунке 1(б). Видно, что его изотерма близка к IV типу с петлей гистерезиса типа H3. Этот тип характерен для микро-мезопористых материалов. Полученные характеристики пористой структуры молекулярного сита: удельная поверхность по БЭТ – $275 \text{ м}^2/\text{г}$, объем микропор и мезопор – 0.07 и $0.17 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

На рисунке 1(в) представлены ИК-спектры пиридина, адсорбированного на SAPO-11. По ним видно, что в спектрах наблюдаются полосы поглощения при 1545 , 1490 и 1555 см^{-1} . На основе этих результатов были рассчитаны концентрации Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров, составившие 84 и 27 мкмоль/г соответственно.

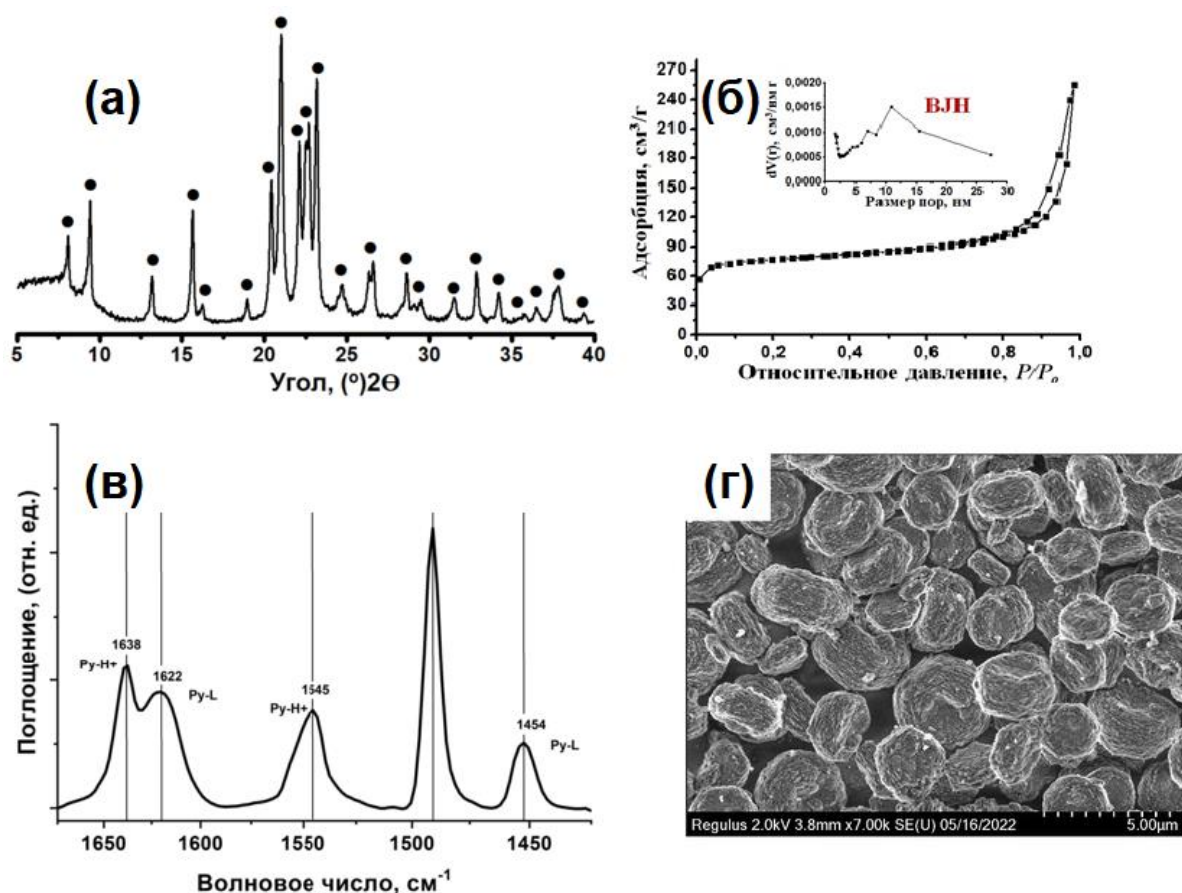


Рисунок 1 – Рентгенограмма молекулярного сита (а); изотерма адсорбции-десорбции N₂ образца Pt/SAPO-11 (б); ИК-спектры адсорбированного пиридина на образце SAPO-11 (в); снимок СЭМ молекулярного сита (г)

На рисунке 1(г) приведен снимок СЭМ порошкообразного молекулярного сита SAPO-11. Кристаллы образца SAPO-11 представляют собой сферические агрегаты размером 3-5 мкм, состоящие из вытянутых призм размерами 50 x 200 нм.

При гидроизомеризации *n*-гексадекана на катализаторах Pt/SAPO-11 было установлено, что среди продуктов реакции присутствуют моно- и диметилзамещенные изомеры C₁₆. Основную долю монометилзамещенных изомеров C₁₆ составляют 2-, 3- и 6-монометилпентадеканы. Преимущественное образование этих продуктов объясняется молекулярно-ситовым эффектом одномерной канальной системы микропор, что хорошо согласуется с механизмом сорбции *n*-алканов в устьях пор, известным как «селективность по принципу ключ-замок» (key-lock selectivity). Согласно этому механизму, гидроизомеризация происходит в устьях 10-членных одномерных каналов (1D-10R), локализованных на внешней поверхности кристаллов

молекулярного сита [8]. Доля диметилзамещенных изомеров C_{16} представлена преимущественно 2,12- и 2,6-диметилзамещенными изомерами; также наблюдается образование моноэтилзамещенных изомеров C_{16} .

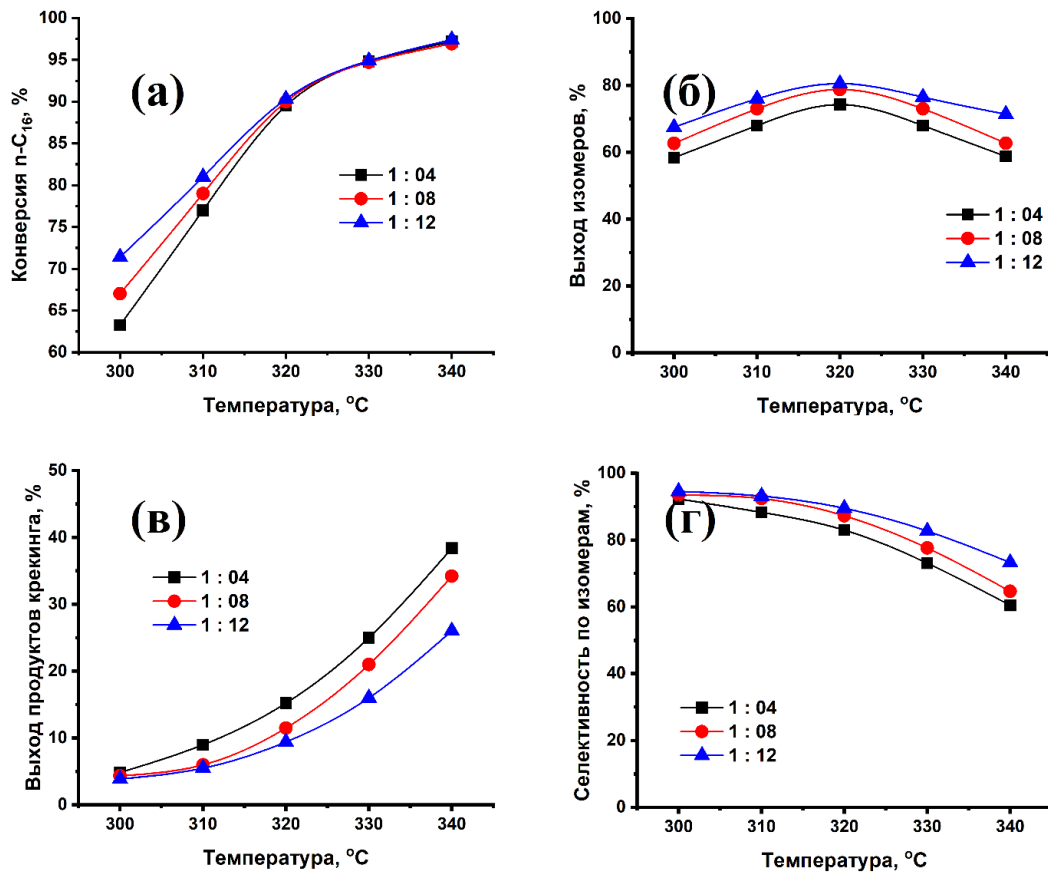


Рисунок 2 – Гидроизомеризация *n*-гексадекана на образце Pt/SAPO-11 при различном соотношении водорода к сырью и одинаковой WHSV = 1.5 ч⁻¹: (а) – конверсия *n*-гексадекана; (б) – выход изомеров *i*-C₁₆; (в) – выход продуктов крекинга; (г) – селективность образования изомеров C₁₆

С повышением температуры на всех исследуемых катализаторах возрастает степень превращения *n*-гексадекана, однако суммарная селективность по изомерам C₁₆ снижается вследствие усиления гидрокрекинга (Рисунок 2). В продуктах гидрокрекинга при низких степенях превращения преобладают углеводороды C₇–C₁₃, тогда как при более высоких степенях превращения наблюдается образование легких углеводородов C₃–C₄.

Влияние соотношения водорода к *n*-гексадекану показало, что избыток водорода способствует сдвигу селективности в сторону образования изомеров, вероятно, за счет более эффективного гидрирования промежуточных

олефинов/карбокатионов на металлических центрах, без значительного изменения конверсии. Как мы полагаем, увеличение скорости подачи водорода также улучшает диффузию, вследствие чего повышается селективность процесса. Результаты представлены на рисунке 2.

С увеличением времени контакта ($WHSV^{-1}$) мы наблюдали высокий выход продуктов крекинга, это объясняется тем, что с уменьшением массовой скорости подачи сырья возрастает вероятность вторичных реакций расщепления образующихся изопарафинов на кислотных центрах катализатора (Рисунок 3).

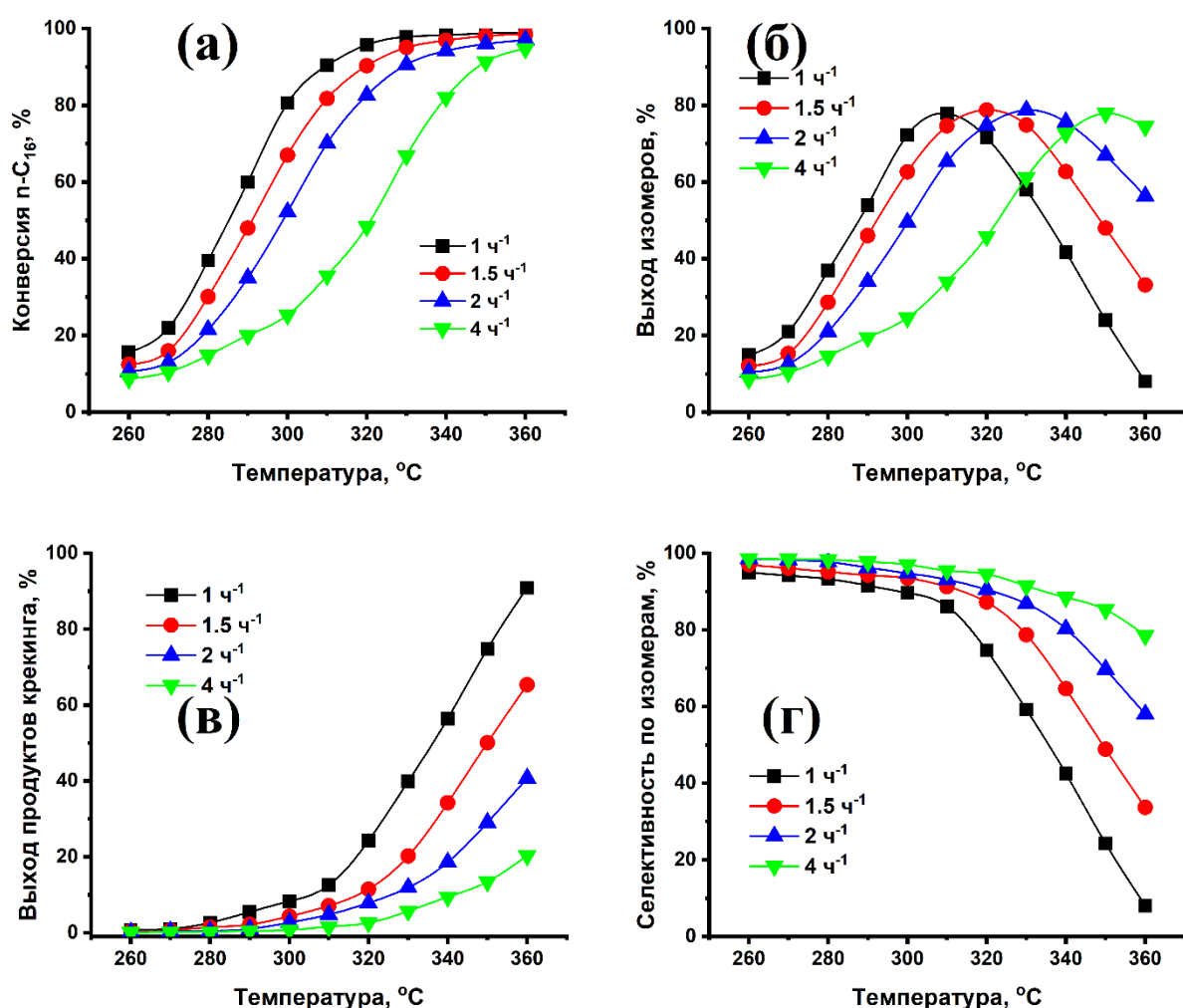


Рисунок 3 – Гидроизомеризация *n*-гексадекана на образце Pt/SAPO-11 при различных массовых скоростях подачи сырья и одинаковом соотношении водорода к сырью – 1:8 (а) – конверсия *n*-гексадекана; (б) – выход изомеров *i*-C₁₆; (в) – выход продуктов крекинга; (г) – селективность образования изомеров C₁₆

Таким образом, компромисс между благоприятным влиянием избытка водорода и негативным влиянием длительного контакта на селективность достигается при соотношении $H_2/C_{16} = 1:8$ и времени контакта 0.5 ч. Эти условия признаны нами оптимальными с точки зрения экономии и максимизации выхода изомеров *n*-гексадекана при использовании катализатора SAPO-11.

Заключение

В настоящей работе успешно приготовлен Pt-содержащий катализатор на основе молекулярного сита SAPO-11 с высокой степенью кристалличности (91 %). Полученный катализатор исследован с использованием современных методов: РФА, FTIR, SEM и низкотемпературной адсорбции N_2 .

Каталитические свойства Pt/SAPO-11 исследованы в реакции гидроизомеризации *n*-гексадекана при варьировании температуры, времени контакта и соотношения $H_2/сырье$. Установлено, что основными продуктами реакции являются моно- и диметилзамещенные изомеры C_{16} , образование которых обусловлено молекулярно-ситовым эффектом одномерной системы каналов 1D-10R. Показано, что повышение температуры увеличивает конверсию *n*-гексадекана, но снижает селективность по изомерам из-за усиления гидрокрекинга.

Определены оптимальные условия процесса: температура 320 °С, время контакта 0,5 ч, мольное соотношение $H_2/n-C_{16} = 8:1$. Эти параметры обеспечивают баланс между конверсией и селективностью по изомерам C_{16} , что актуально для получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами. Результаты подтверждают перспективность Pt/SAPO-11 для переработки парафинов и определяют стабильные условия управления процессом. Дальнейшие исследования могут быть направлены на изучение долговременной стабильности катализатора и его модификацию для повышения селективности.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FMRS-2024-0012 «Молекулярно-ситовые бифункциональные каталитические системы получения низкозастывающих дизельных топлив»).

Литература

1. Martínez, C. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes / C. Martínez, A. Corma // Coordination Chemistry Reviews. 2011. Vol. 255, № 13-14. P. 1558-1580. DOI 10.1016/j.ccr.2011.03.014. – EDN OMSKDR.

2. Vermeiren, W. Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry / W. Vermeiren, J. P. Gilson // *Topics in Catalysis*. 2009. – Vol. 52, № 9. P. 1131-1161. DOI 10.1007/s11244-009-9271-8. – EDN ODUWKJ.
3. Potter, M. E. Down the Microporous Rabbit Hole of Silicoaluminophosphates: Recent Developments on Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications / M. E. Potter // *ACS Catalysis*. 2020. Vol. 10, № 17. P. 9758-9789. DOI 10.1021/acscatal.0c02278. – EDN IPVJZI.
4. Pastore, H. O. Porous aluminophosphates: From Molecular Sieves to Designed Acid Catalysts / H. O. Pastore, S. Coluccia, L. Marchese // *Annual Review of Materials Research*. 2005. Vol. 35. P. 351-392. DOI 10.1146/annurev.matsci.35.103103.120732
5. Peng Tian. Methanol to Olefins (MTO): From Fundamentals to Commercialization / Yingxu Wei, Mao Ye, Zhongmin Liu // *ACS Catalysis*. 2015. Vol. 5, № 3. P. 1922-1938. DOI: 10.1021/acscatal.5b00007
6. IZA structure Commission. Database of Zeolite Structures. URL: <http://www.iza-structure.org/databases/>
7. Hartmann, M. Catalysis with microporous aluminophosphates and silicoaluminophosphates containing transition metals / M. Hartmann, S. P. Elangovan // *Advances in Nanoporous Materials*. 2010. Vol. 1, № 1. P. 237-312. DOI 10.1016/S1878-7959(09)00104-2. – EDN RJPRYR.
8. Deldari, H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins / H. Deldari // *Applied Catalysis A: General*. 2005. Vol. 293, № 1-2. P. 1-10. DOI 10.1016/j.apcata.2005.07.008. – EDN KMGYGB.
9. Wang, W. Bifunctional catalysts for the hydroisomerization of: N -alkanes: The effects of metal-acid balance and textural structure / W. Wang, W. Wu, C. J. Liu // *Catalysis Science and Technology*. 2019. Vol. 9, № 16. P. 4162-4187. DOI 10.1039/c9cy00499h. – EDN WPXKLL.
10. Pt/SAPO-11 Catalytic Systems Differing in Acidity and Secondary Pore Structure in n-Hexadecane Hydroisomerization / M. R. Agliullin, D. V. Serebrennikov, A. N. Khazipova [et al.] // *Petroleum Chemistry*. 2023. Vol. 63, № 9. P. 1087-1096. DOI 10.1134/S096554412308008x. – EDN THMUTK.
11. Influence of Al₂O₃ Content in Pelletized SAPO-11 Molecular Sieves on Their Physicochemical Properties, Activity, and Selectivity in Hydroisomerization of n-Hexadecane / D. V. Serebrennikov, A. R. Zabirow, R. Z. Kuvatova [et al.] // *Petroleum Chemistry*. 2024. Vol. 64, № 9. P. 1122-1129. DOI 10.1134/S0965544124060197. – EDN NWDECK.
12. Walendziewski, J. Synthesis, physicochemical properties and hydroisomerization activity of SAPO-11 based catalysts / J. Walendziewski, B. Pniak // *Applied Catalysis A: General*. 2003. Vol. 250, № 1. P. 39-47. DOI 10.1016/S0926-860X(03)00190-X. – EDN EROYUN.

Study of the effect of hydroisomerization reaction conditions on *n*-hexadecane using a bifunctional Pt-containing catalyst Pt/SAPO-11

A. I. Malunov*, D. V. Serebrennikov, A. R. Zabiroy,
A. N. Khazipova, M. R. Agliullin

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: malunovv@mail.ru

Hydroisomerization of *n*-paraffins is of interest for the production of diesel fuels and base oils with a low pour point. The paper studies the effect of temperature, $H_2/n\text{-}C_{16}$ ratio, and WHSV on the hydro-isomerization of *n*-hexadecane on a 0.5% Pt/SAPO-11 bifunctional catalyst. SAPO-11 with a molar ratio of $SiO_2/Al_2O_3 = 0.2$ had a crystallinity of 91%, a surface area of $275\text{ m}^2/\text{g}$, and a concentration of 84 and 27 $\mu\text{mol}/\text{g}$ of Brønsted and Lewis acid sites, respectively. It has been shown that an increase in temperature increases the conversion of *n*-hexadecane, but reduces the selectivity for *i*- C_{16} due to hydrocracking. An increase in the $H_2/n\text{-}C_{16}$ ratio increases the selectivity for C_{16} isomers, and an increase in WHSV from 1 to 4 h^{-1} promotes the formation of cracking products. The optimal conditions for achieving the maximum yield of C_{16} isomers have been determined: $320\text{ }^\circ\text{C}$, $H_2/n\text{-}C_{16} = 8:1$, $WHSV = 2\text{ h}^{-1}$. The results can be used in the development of catalytic processes for the isodeparafinization of fuels and oils.

Keywords: hydrogen-to-*n*-hexadecane ratio, SAPO-11, hydroisomerization, contact time, weight hourly space velocity

DOI: 10.15643/swipc-2025-9

Коксообразование в модифицированных оксидами металлов иерархических цеолитах Y

Н. А. Филиппова*, Н. Г. Григорьева, О. С. Травкина, Б. И. Кутепов

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: fna1690@gmail.com

Исследовано влияние модифицирования иерархических цеолитов Y_h оксидами переходных металлов (ZnO , NiO , Fe_2O_3 , CuO) на их термическую стабильность и устойчивость к коксообразованию в процессе каталитической конверсии этанола и метанола с аммиаком. С помощью методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано, что модифицирование цеолита Y_h снижает образование кокса, особенно в случае $ZnO/H-Y_h$, где потеря массы составила 13,76 % против 20,09 % у немодифицированного цеолита. Анализ ДСК-кривых подтвердил наличие двух типов углеродных отложений, причём их соотношение зависит от кислотности катализатора. Наибольшее количество кокса образуется на катализаторах с высокой концентрацией Бренстедовских кислотных центров ($H-Y_h$ и $NiO/H-Y_h$). Результаты подтверждают значимость модификации цеолитов оксидами металлов для управления процессами дезактивации.

Ключевые слова: гранулированный микро-мезо-макропористый цеолит Y_h , термический анализ ТГ/ДСК, дегидратация, коксообразование, модифицирование оксидами переходных металлов

Цеолиты типа Y широко применяются в катализе благодаря своей развитой пористой структуре, высокой термической устойчивости и выраженным кислотным свойствам. Однако в ходе эксплуатации цеолиты подвержены дезактивации, в том числе вследствие накопления кокса на поверхности и внутри пор. Для регулирования каталитических свойств и повышения стабильности цеолитов всё чаще используется

их модифицирование оксидами металлов, позволяющее влиять как на кислотные центры, так и на текстуру материала.

Особое внимание в исследованиях уделяется изучению термического поведения цеолитов, поскольку термостабильность напрямую влияет на их функциональные характеристики и долговечность в реальных условиях эксплуатации. В литературе имеется значительное количество работ, посвящённых анализу изменений, происходящих при нагревании цеолитов, включая процессы дегидратации, деалюминирования и разрушения структуры [2, 3, 7]. Эти данные важны для понимания механизмов старения катализаторов и могут служить основой для оптимизации их состава и технологии получения.

В последние годы активно развивается применение методов термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) для анализа коксовых отложений в цеолитах [4, 5].

Полученные результаты показывают, что характер кокса – его количество, состав и распределение – зависит как от условий проведения каталитической реакции, так и от природы самого катализатора. Так, установлено [5], что высокая концентрация Бренstedовских кислотных центров способствует ускоренному образованию кокса, что подтверждается данными термического анализа и спектроскопическими исследованиями.

Интересным подходом к снижению интенсивности коксообразования является модифицирование цеолитов оксидами различных металлов. Ряд исследований демонстрирует, что промотирование оксидами переходных металлов позволяет эффективно контролировать кислотность, изменять электронные свойства активных центров и тем самым замедлять процессы формирования углеродистых отложений [1]. При этом важно отметить, что большинство известных данных относится к традиционным микропористым цеолитам, тогда как информация о термическом поведении и коксоустойчивости иерархических цеолитов остаётся крайне ограниченной. Это обстоятельство делает проведение систематических исследований в данной области особенно актуальным и практически значимым.

Целью данной работы стало исследование процессов дегидратации и коксообразования в гранулированных иерархических цеолитах Y, модифицированных оксидами переходных металлов, с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG).

Экспериментальная часть

Реагенты и катализаторы. Для выполнения исследований использованы следующие реактивы: этанол (99 %), метанол (99.8 %) производства компании «ACROS Organics», водный раствор аммиака (28 %, ч.д.а., «СигмаТек»).

В качестве катализатора использовали гранулированный иерархический цеолит H-Y_h, со степенью обмена Na⁺ на H⁺ 95 %, синтезированный по описанной методике [6]. Образцы ZnO/H-Y_h, NiO/H-Y_h, Fe₂O₃/H-Y_h и CuO/H-Y_h синтезировали методом капиллярной пропитки цеолита H-Y_h водными растворами нитратов металлов. После пропитки образцы подвергали ступенчатой термообработке на воздухе: 120 °С (12 ч), 300 °С (2 ч) и 540 °С (4 ч). Содержание оксидов в готовых катализаторах составило: NiO – 2.9 %, Fe₂O₃ – 3.1 %, CuO – 2.9 % и ZnO – 2.9 %. Перед каталитическими испытаниями образцы прокаливали в потоке азота при 450 °С в течение 3-4 ч.

Характеристика катализаторов. Для оценки содержания воды в исходных образцах цеолитов и коксовых отложений в дезактивированных катализаторах применяли комплексный термогравиметрический (ТГ) и дифференциально-сканирующий калориметрический (ДСК) анализ с использованием синхронного термоанализатора DZ-STA300 (Nanjing Dazhan, Китай). Измерения проводили в воздушной атмосфере со скоростью нагревания 10 °С/мин.

Каталитические испытания. Закоксованные образцы были получены после проведения циклоконденсации этанола и метанола с аммиаком. Условия реакции: 400 °С, объемная скорость подачи сырья 2 ч⁻¹, мольное соотношение C₂H₅OH: CH₃OH: NH₃ = 1: 0.5: 1.5.

Результаты и их обсуждение

Для оценки количества адсорбированной и структурно связанной воды, а также выявления температурных интервалов для удаления воды из поровой системы был проведён комплексный термический анализ. В температурном интервале 100–200 °С наблюдается наиболее значительное снижение массы образцов (Рисунок 1а), что проявляется на кривой ТГ в виде резкого спада, который связан с десорбцией воды, находящейся в полостях цеолита, и воды, связанной с некаркасными катионами.

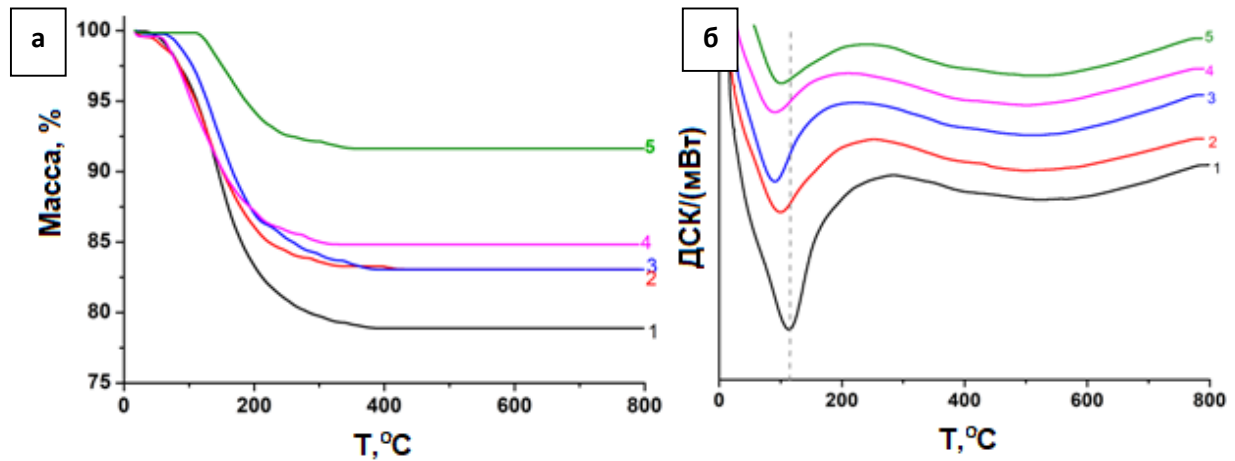


Рисунок 1 – Кривые TG (а) и DSC (б) для образцов: 1 - H-Y_h; 2 - NiO/H-Y_h; 3 - ZnO/H-Y_h; 4 - Fe₂O₃/H-Y_h; 5 - CuO/H-Y_h

Интенсивность и температурный порог этого процесса существенно зависят от природы катионов, не входящих в состав каркаса. В интервале 200–300 °C потеря массы составила 1,37–2,31 %, что проявилось в виде умеренного снижения на кривой ТГ. В диапазоне 300–400 °C изменение массы стало ещё менее выраженным (0,14–0,84 %). Максимальная дегидратация отмечена для исходного цеолита H-Y_h. Выше 500 °C существенных изменений массы не наблюдалось, что свидетельствует о высокой термической стабильности каркаса и отсутствии разрыва связей Si–OH–Al, то есть процессов дегидроксилирования.

На кривых DSC (Рисунок 1б) наблюдается широкий эндотермический пик при 129.3 °C (H-Y_h), 116.2 °C (CuO/H-Y_h), 116.0 °C (NiO/H-Y_h), 104.6 °C (Fe₂O₃/H-Y_h), 101.1 °C (ZnO/H-Y_h), который обусловлен потерей слабосвязанной физадсорбированной воды. Эндотермические минимумы температуры сдвигаются в области низких температур у модифицированных образцов (Рисунок 1б), что может быть связано с частичным блокированием активных центров или изменением распределения заряда вследствие внедрения оксидов металлов. Второй эндотермический пик наблюдается в диапазоне 300–800 °C для всех исследованных образцов. Пик широкий и нечетко выражен, его наличие связано с потерей воды силанольных групп.

Для оценки степени дезактивации катализаторов и количества коксовых отложений, образовавшихся на поверхности цеолитов в ходе каталитической реакции этанола с метанолом и аммиаком, проведён термический анализ закоксованных образцов методом ТГ/ДСК. Результаты исследования представлены на рисунке 2.

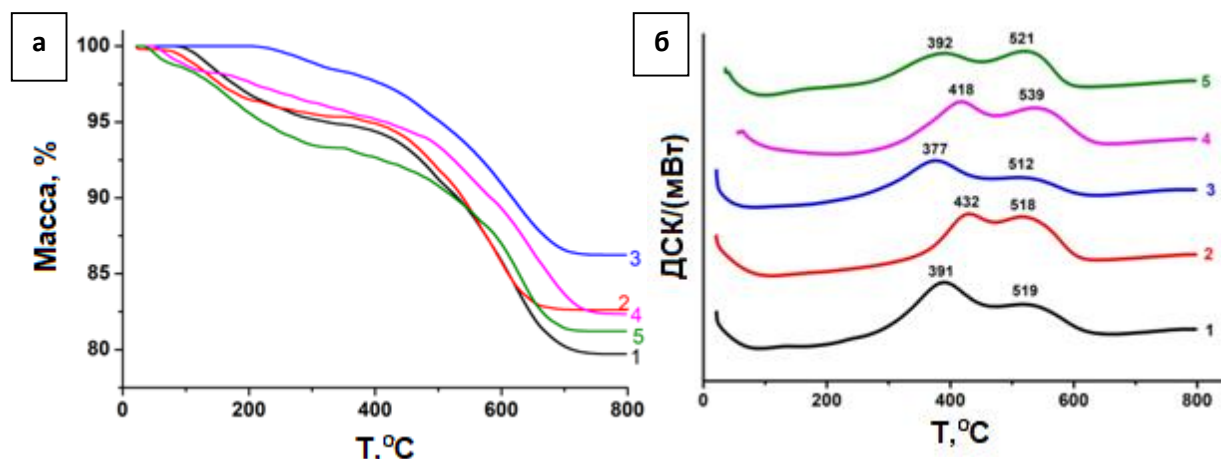


Рисунок 2 – Кривые TG (а) и DSC (б) для образцов после реакции этанола с метанолом и аммиаком: 1 - H-Y_h; 2 - NiO/ H-Y_h; 3 - ZnO/ H-Y_h; 4 - Fe₂O₃/ H-Y_h; 5 - CuO/ H-Y_h

Общая потеря массы для образцов цеолита Y_h после реакции составила: H-Y_h (20,09 %) > NiO/H-Y_h (16,47 %) > Fe₂O₃/H-Y_h (15,86 %) > CuO/H-Y_h (15,83 %) > ZnO/H-Y_h (13,76 %). Наименьшее количество коксовых отложений зафиксировано для образца ZnO/H-Y_h, что указывает на его более высокую стойкость к дезактивации в ходе каталитической реакции этанола с метанолом и аммиаком.

На ДСК-кривых закоксованных образцов цеолитов Y_h (Рисунок 2б) наблюдаются два выраженных экзотермических пика, соответствующих выгоранию слабоконденсированного кокса при низкой температуре (370–480 °С) и высококонденсированного кокса при температуре 510–540 °С. Наличие двух типов коксовых отложений указывает на различную природу углеродных соединений, образующихся на поверхности цеолита в ходе каталитической реакции.

Сдвиг экзотермических пиков в область высоких температур для образцов NiO/H-Y_h и Fe₂O₃/H-Y_h свидетельствует о формировании высококонденсированного кокса. В то же время в цеолите ZnO/H-Y_h преобладает слабоконденсированная форма углеродных отложений. Доля высококонденсированного кокса возрастает в следующем порядке: ZnO/H-Y_h (6,57 %) < CuO/H-Y_h (8,00 %) < Fe₂O₃/H-Y_h (9,05 %) < NiO/H-Y_h (9,29 %) < H-Y_h (11,61 %). Максимальное его количество зафиксировано на катализаторах с наибольшей кислотностью, что подтверждает значительное влияние кислотных центров цеолита на интенсивность коксообразования.

Заключение

В ходе исследования с применением термических методов (ТГ и ДСК) показана эффективность модифицирования цеолитов Y_h оксидами переходных металлов (ZnO , NiO , Fe_2O_3 , CuO) в снижении коксообразования в реакции этанола с метанолом и аммиаком. Наиболее стабильным к действию коксовых отложений оказался цинксодержащий катализатор $ZnO/H-Y_h$ (13,76 % кокса против 20,09 % у $H-Y_h$). Выявлено формирование двух типов кокса с различной степенью конденсации, что связано с изменением кислотности поверхности катализаторов. Наибольшее количество кокса формируется на катализаторах с высоким содержанием Бренстедовских кислотных центров – $H-Y_h$ и $NiO/H-Y_h$. Полученные результаты открывают возможности для создания более стабильных цеолитных систем за счёт регулирования их состава и кислотно-основных характеристик.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FMRS-2025-0035).

Структурные исследования проведены в Региональном Центре коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН.

Литература

1. Botas J.A., Serrano D.P., García A., и др. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite // *Catalysis Today*. 2012. № 1. 195. P. 59–70.
2. Król M.K., Jeleń P. The Effect of Heat Treatment on the Structure of Zeolite A // *Materials*. 2021. № 16. 14. P. 4642.
3. Pál-Borbély G. *Thermal Analysis of Zeolites Molecular Sieves* / под ред. H.G. Karge, J. Weitkamp. Springer. Berlin Heidelberg, 2006. 67–101 с.
4. Rodriguez A.C., Sad M.E., Cruchade H., и др. Study of catalyst deactivation during 1,3-butanediol dehydration to produce butadiene // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021. № 320. P. 111066.
5. Sun J., Tian Y., Cao J., и др. Roles of ethanol in coke formation and HZSM-5 deactivation during n - heptane catalytic cracking // *New Journal of Chemistry*. 2022. № 8. 46. P. 3916–3924.
6. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., и др. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro–meso–macroporous structure // *RSC Advances*. 2017. № 52. 7. P. 32581–32590.

7. Wang C., Cao L., Huang J. Influences of acid and heat treatments on the structure and water vapor adsorption property of natural zeolite // *Surface and Interface Analysis*. 2017. № 12. 49. P. 1249–1255.

Coke formation in hierarchical zeolites modified with Y-type metal oxides

N. A. Filippova*, N. G. Grigorieva, O. S. Travkina, B. I. Kutepov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: fna1690@gmail.com

The effect of modifying hierarchical zeolites with Y_h transition metal oxides (ZnO, NiO, Fe₂O₃ and CuO) on their thermal stability and resistance to coke formation during catalytic conversion of ethanol and methanol in the presence of ammonia has been studied. Thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) were employed to demonstrate that modifying Y_h zeolite reduces coke formation, particularly with ZnO/H-Y_h, where mass loss was 13.76% compared to 20.09% for unmodified zeolite. Analysis of the DSC curves confirmed the presence of two types of carbon deposit, the ratio of which depends on the catalyst's acidity. The greatest amount of coke forms on catalysts with a high concentration of Brønsted acid sites (H-Y_h и NiO/H-Y_h). These results highlight the importance of modifying zeolites with metal oxides to control deactivation processes.

Keywords: granular micro-meso-macroporous Y_h zeolite, TG/DSC thermal analysis, dehydration, coke formation, modification with transition metal oxides

DOI: 10.15643/swipс-2025-10

Новые подходы к синтезу *N*-[арилсульфанил)-метил]бензамидов

Р. Р. Хайруллина, Г. В. Ремезова

Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, проспект Октября, 141.

*Email: reginessa@mail.ru

Оценены два подхода к синтезу ациклических *N*-[арилсульфанил)метил]бензамидов: реакция каталитического аминометилирования региоизомерных аминобензамидов с бис(диметиламино)метаном и арилтиолами, а также реакция тиофенола с аминометилированными продуктами на основе 2(3,4)-аминобензамидов - ([2-(аминокарбонил)фенил]амино)метиламино)бензамидом и *СИММ*-триазидами в присутствии $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора.

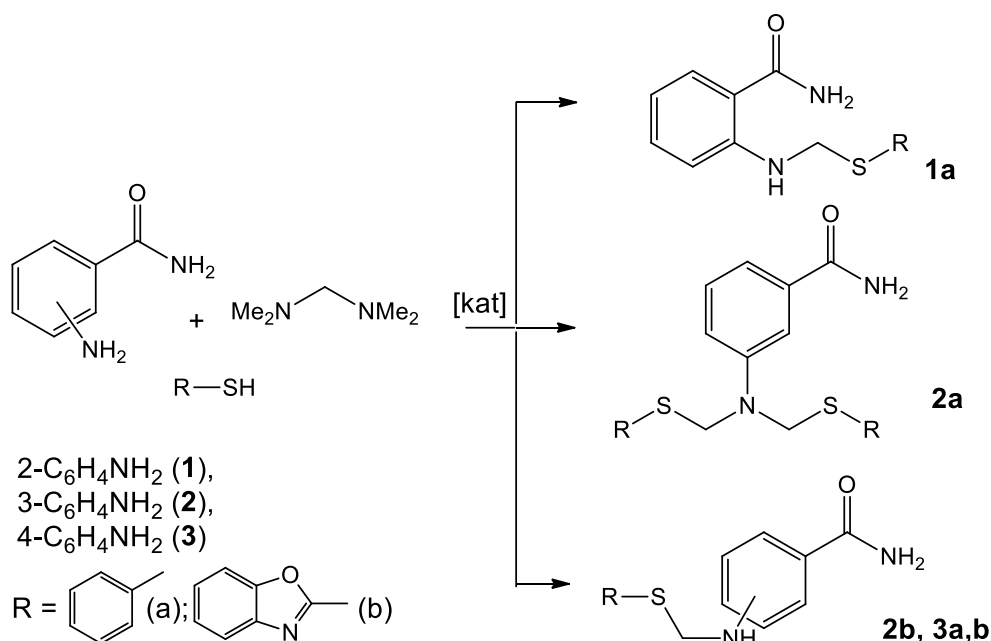
Ключевые слова: *N*-[арилсульфанил)метил]бензамиды, региоизомерные аминобензамиды, арилтиолы, бис(диметиламино)метан, катализ

Производные амидов ароматических карбоновых кислот представляют собой перспективные биологически активные соединения [1-4], они эффективны как противоопухолевые [5-7], противомикробные [8] и антибактериальные средства [9], а также являются ингибиторами холинэстеразы, уреазы [10, 11] и активаторами глюкокиназы [12, 13]. Ациклические *N,S*-содержащие соединения или их комплексы с переходными металлами проявляют гепатопротекторную и цитотоксическую [14-16] активность.

С целью синтеза *N*-[арилсульфанил)метил]бензамидов нами изучено каталитическое тиометилирование региоизомерных аминобензамидов **1–3** и бис(диметиламино)метана с арилтиолами (тиофенол, 1,3-бензоксазол-2-илтиол), а также реакция 2-([2-(аминокарбонил)фенил]амино)метиламино)бензамида **4** и *СИММ*-

триазинов **5**, **6**, полученных на основе 3(4)-аминобензамидов, с тиофенолом в присутствии солей d- и f-элементов в качестве катализаторов.

Так, реакция тиометилирования 2-аминобензида **1** с помощью бис(диметиламино)метана и тиофенола проходит в присутствии солей f-элементов (Yb, Sm) в качестве катализатора в условиях: мольное соотношение **1** : бис(диметиламино)метан : тиофенол : катализатор = 1 : 1 : 1 : 0.05, 70 °C, 24 ч, растворитель EtOH(MeOH)–CHCl₃ (1 : 1) с образованием 2-[[фенилтио)метил]амино]бензида (**1a**) с выходом 57 %. 1,3-Бензоксазол-2-илтиол в разработанных условиях не вступил в реакцию тиометилирования с 2-аминобензамидом, в отсутствие катализатора реакция не проходит.

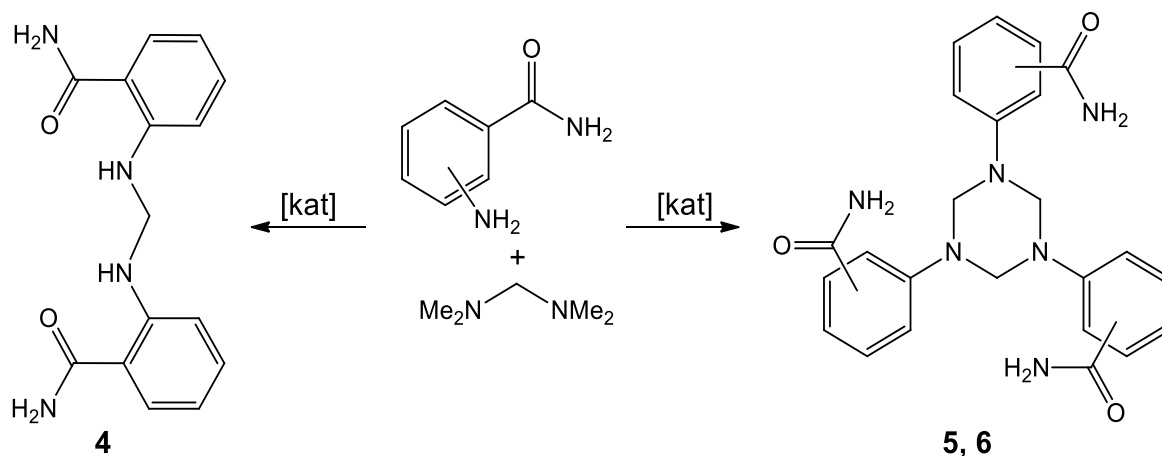


Каталитическое тиометилирование 3-аминобензида **2** с помощью бис(диметиламино)метана и тиофенола в разработанных условиях при мольном соотношении **2** : бис(диметиламино)метан : тиофенол : катализатор = 1 : 2 : 2 : 0.05 проходит селективно с образованием 3-бис[[фенилтио)метил]амино]бензида (**2a**) с выходом 83 %. 4-Аминобензамид **3** в вышеуказанных условиях дает 4-[[фенилтио)метил]амино]бензамид (**3a**) с выходом 69 %.

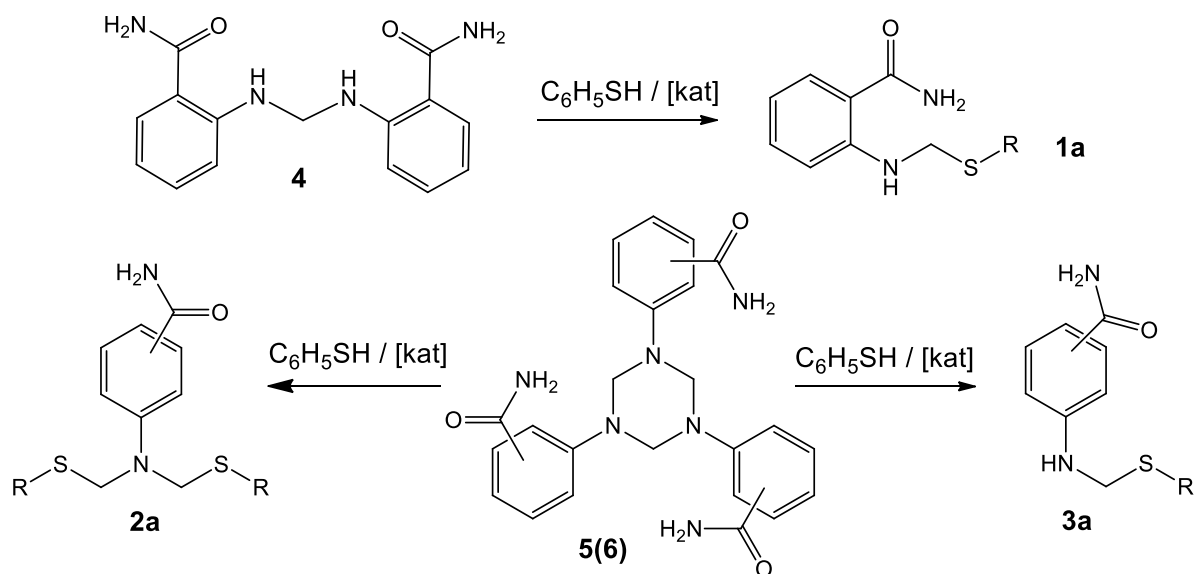
При проведении каталитического тиометилирования 3- и 4-аминобензамидов бис(диметиламино)метаном и 1,3-бензоксазол-2-илтиолом при мольном соотношении **2(3)** : бис(диметиламино)метан : 1,3-бензоксазол-2-илтиол : катализатор

= 1 : 2 : 2 : 0.05 образуются исключительно 3(4)-{[(1,3-бензоксазол-2-илтио)метил]амино}бензамиды (**2b**, **3b**) с выходами 32 и 30 % соответственно.

Мы предположили, что одним из маршрутов образования целевых продуктов является поэтапное *in situ* образование аминотетраметиллированных производных **4** - **6** с последующим их взаимодействием с тиолами. Для проверки данной гипотезы, нами были получены 2-({[2-(аминокарбонил)фенил]амино}метиламино)бензамид (**4**) и 1,3,5-[3(4)-(аминокарбонил)фенил]-1,3,5-триазинаны (**5**, **6**) реакцией аминотетраметиллирования региоизомерных аминобензамидов с бис(диметиламино)метаном в условиях (бис(диметиламино)метан: аминобензамид:SmCl₃·6H₂O = 2:1:0.2, 70 °С, MeOH, 24 ч) с выходами 73, 45 и 37 % соответственно.



Дальнейшие реакции **4-6** с тиофенолом в условиях (**4(5,6)** : тиофенол : SmCl₃·6H₂O = 1:1:0.1, 70 °С, MeOH–CHCl₃ (1 : 1), 24 ч) привели к образованию продуктов **1a**, **2a**, **3a** с выходами 39, 42 и 35 % соответственно.



Структура соединений **1a**, **2a,b**, **3a,b** [17], **4** – **6** [18] установлена на основании данных ЯМР 1D (1H и ^{13}C) и 2D (COSY, HSQC, HMBC) спектроскопии, масс-спектрометрии.

Таким образом, каталитическое тиометилирование 2-, 3- и 4-аминобензамидов с бис(диметиламино)метаном и арилтиолами в присутствии солей самария или иттербия позволяет конструировать *N*-[арилсульфанил]метил]бензамиды с хорошими выходами, тогда как подходы на основе реакций фенилтиола с предварительно полученными бис-бенз-2-иламинометаном **4** или *N,N,N*-трис-бензилтриазидами **5**, **6**, являются менее эффективными.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ [FMRS-2025-0041 (2025 - 2027)].

Литература

1. Chakrabarty S., Monlish D. A., Gupta M., Wright Th. D., Hoang Van T., Fedak M., Chopra I., Flaherty P. T., Madura J., Mannepelli Sh., Burow M. E., Cavanaugh J. E. Structure activity relationships of anthranilic acid-based compounds on cellular and in vivo mitogen activated protein kinase-5 signaling pathways // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2018. **28**, 2294. DOI: 10.1016/j.bmcl.2018.05.029.
2. Ihmaid S. Exploring the Dual Inhibitory Activity of Novel Anthranilic Acid Derivatives towards α -Glucosidase and Glycogen Phosphorylase Antidiabetic Targets: Design, In Vitro Enzyme Assay, and Docking Studies // *Molecules*. 2018. **23**, 1304. DOI: 10.3390/molecules23061304.
3. Milusheva M., Gledacheva V., Stefanova I., Feizi-Dehnayebi M., Mihaylova R., Nedialkov P., Cherneva E., Tumbarski Y., Tsoneva S., Todorova M., Nikolova S. Synthesis, Molecular Docking, and Biological

- Evaluation of Novel Anthranilic Acid Hybrid and Its Diamides as Antispasmodics // *Int. J. Mol. Sci.* 2023. **24**, 13855. DOI: 10.3390/ijms241813855.
4. Prasher P., Sharma M. Medicinal chemistry of anthranilic acid derivatives: A mini review // *Drug Dev Res.* 2021. 1. DOI: 10.1002/ddr.21842.
 5. Kiyokawa Sh., Hirata Y., Nagaoka Y., Shibano M., Taniguchi M., Yasuda M., Baba K., Usato Sh. New orally bioavailable 2-aminobenzamide-type histone deacetylase inhibitor possessing a (2-hydroxyethyl)(4-(thiophen-2-yl)benzyl)amino group // *Bioorg. Med. Chem.* 2010. **18**, 3925. DOI: 10.1016/j.bmc.2010.04.033.
 6. Cai J., Wei H., Hong K. H., Wu X., Cao M., Zong X., Li L., Sun C., Chen J., Ji M. Discovery and preliminary evaluation of 2-aminobenzamide and hydroxamate derivatives containing 1,2,4-oxadiazole moiety as potent histone deacetylase inhibitors // *Eur. J. Med. Chem.* 2015. **96**, 1. DOI: 10.1016/j.ejmech.2015.04.002.
 7. Caldini R., Fanti E., Magnelli L., Barletta E., Tanganelli E., Zampieri M., Chevanne M. Low doses of 3-aminobenzamide, a poly(ADPribose) polymerase inhibitor, stimulate angiogenesis by regulating expression of urokinase type plasminogen activator and matrix metalloprotease 2 // *Vascular Cell.* 2011. **3**, 12. DOI: 10.1186/2045-824X-3-12.
 8. Mabkhot Y. N., Al-Majid A. M., Barakat A., Al-Showiman S. S., Al-Har M. S., Radi S., Naseer M. M., Hadda T. B. Synthesis and Biological Evaluation of 2-Aminobenzamide Derivatives as Antimicrobial Agents: Opening/Closing Pharmacophore Site // *Int. J. Mol. Sci.* 2014. **15**, 5115. DOI: 10.3390/ijms15035115.
 9. Nagaoka Y., Maeda T., Kawai Y., Nakashima D., Oikawa T., Shimoke K., Ikeuchi T., Kuwajima H., Uesato S. Synthesis and cancer antiproliferative activity of new histone deacetylase inhibitors: hydrophilic hydroxamates and 2-aminobenzamide-containing derivatives // *Eur. J. Med. Chem.* 2006. **41**, 697. DOI: 10.1016/j.ejmech.2006.02.002.
 10. Sarfraz M., Sultana N., Tariq M. I., Parvez M. Z. Synthesis, molecular packing and anticholinesterase activity of some new C-2 N-substituted anthranilamide derivatives // *Kristallogr.* 2019. **234**, 605. DOI: 10.1515/zkri-2019-0029.
 11. Sultana N., Sarfraz M., Tanoli S. T., Akram M. S., Sadiq A., Rashid U., Tariq M. I. Synthesis, crystal structure determination, biological screening and docking studies of N1-substituted derivatives of 2,3-dihydroquinazolin-4(1H)-one as inhibitors of cholinesterases // *Bioorg. Chem.* 2017. **72**, 237. DOI: 10.1016/j.bioorg.2017.01.004.
 12. McKerrecher D., Allen J. V., Caulkett P. W. R., Donald C. S., Fenwick M. L., Grange E., Johnson K. M., Johnstone C., Jones C. D., Pike K. G., Rayner J. W., Walker R. P. Design of a potent, soluble glucokinase activator with excellent in vivo efficacy // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006. **16**, 2705. DOI: 10.1016/j.bmcl.2006.02.022.
 13. Nishimura T., Iino T., Mitsuya M., Bamba M., Watanabe H., Tsukahara D., Kamata K., Sasaki K., Ohyama S., Hosaka H., Futamura M., Nagata Y., Eiki J.-I. Identification of novel and potent 2-amino benzamide derivatives as allosteric glucokinase activators // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2009. **19**, 1357. DOI: 10.1016/j.bmcl.2009.01.053.
 14. Akhmadiev N. S., Galimova A. M., Akhmetova V. R., Khairullina V. R., Galimova R. A., Agletdinov E. F., Ibragimov A. G., Kataev V. A. Molecular Docking and Preclinical Study of Five-Membered S,S-

- Palladaheterocycle as Hepatoprotective Agent // *Adv. Pharm. Bull.* 2019. **9**, 674. DOI: 10.15171/apb.2019.079.
15. Karrouchi Kh., Radi S., Ramli Y., Taoufik J., Mabkhot Y. N., Al-aizari F. A., Ansar M. Synthesis and Pharmacological Activities of Pyrazole Derivatives: A Review // *Molecules*. 2018. **23**, 134. DOI: 10.3390/molecules23010134.
 16. Akhmetova V. R., Akhmadiev N. S., Abdullin M. F., Dzhemileva L. U., D'yakonov V. A. Synthesis of new N,N'-Pd(Pt) complexes based on sulfanyl pyrazoles, and investigation of their in vitro anticancer activity // *RSC Adv.* 2020. **10**, 15116. DOI: 10.1039/C9RA09783J.
 17. Khairullina R. R., Kuzmina U. Sh., Yakupova L. R., Vakhitova Yu. V. Synthesis and cytotoxic activity of N-[(alkylsulfanyl)methyl]- and N-[(arylsulfanyl)methyl]benzamides // *Proceedings of the Academy of Sciences*. 2023. Vol. 72, № 10. P. 2501-2507. DOI:10.1007/s11172-023-4052-2.
 18. Khairullina R. R., Tyumkina T. V., Geniyatova A. R., Abdullin M. F., Ibragimov A. G. Catalytic Cycloaminomethylation of Aminobenzamides with 1,3-Bis[dimethylamino(methoxy)methyl]thiourea // *Russian Journal of General Chemistry*. 2019. Vol. 89, № 3. P. 378–384. DOI: 10.1134/S1070363219030022.

New approaches to the synthesis of N-[arylsulfanyl)methyl]benzamides

R. R. Khairullina, G. V. Remezova

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences
141 Prospekt Oktyabrya, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

*Email: reginessa@mail.ru

Two approaches to the synthesis of acyclic N-[arylsulfanyl)methyl]benzamides were evaluated: the reaction of catalytic aminomethylation of regioisomeric aminobenzamides with bis(dimethylamino)methane and arylthiols, as well as the reaction of thiophenol with aminomethylated products based on 2(3,4)-aminobenzamides - ([2-(aminocarbonyl)phenyl]amino)methylamino)benzamide and sym-triazines in the presence of $\text{SmCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst.

Keywords: N-[arylsulfanyl)methyl]benzamides, regioisomeric aminobenzamides, aryl thiols, bis(dimethylamino)methane, catalysis

Содержание

Абдрахманов А. М., Якшембетова Л. Р., Шарипов Г. Л. Необычное действие дейтерирования растворителя на радиолюминесценцию нитрата тербия	3
Галимова Э. М., Ахметова В. Р. Дизайн металлсодержащих цитостатиков на основе нафтола-2 и хинолинола-6	13
Гареев Б. М., Шарипов Г. Л. Применение фотоконверсионной пленки при выращивании огурцов в закрытом грунте	18
Гариева Г. Ф., Ишкильдина А. Х., Травкина О. С., Кутепов Б. И. Цеолиты LSX: синтез, свойства и применение	26
Кадикова Г. Н. Титан-катализируемое циклоприсоединение 1,2-циклононадиена к 1,3,5-циклогептатриенам в синтезе трицикло[9.4.1.0 ^{2,10}]гексадека-2,12,14-триенов	50
Кирсанов В. Ю., Блохина Ю. С., Рахимова Е. Б. Однореакторный синтез N,N'-дизамещенных пергидро гексаазадибензотетраценов	56
Леонтьев Д. В., Ахмадиев Н. С., Ахметова В. Р. Предикторный (in silico) анализ серии новых 2-сульфанилметилгетероауксинов	61
Малунов А. И., Серебренников Д. В., Забиров А. Р., Хазипова А. Н., Аглиуллин М. Р. Изучение влияния условий реакции гидроизомеризации n-гексадекана на бифункциональном Pt-содержащем катализаторе Pt/SAPO-11	66
Филиппова Н. А., Григорьева Н. Г., Травкина О. С., Кутепов Б. И. Коксообразование в модифицированных оксидами металлов иерархических цеолитах Y	76
Хайруллина Р. Р., Ремезова Г. В. Новые подходы к синтезу N-[арилсульфанил]-метил]бензамидов	83

Научное издание

Научные труды
Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН

Том 3, № 1

Ответственный редактор: Д. Ш. Сабиров
Ответственный за выпуск: И. С. Шепелевич

ООО «Издательство «Социально-гуманитарное знание»
191024, Санкт-Петербург, проспект Бакунина, д. 7, литер А

Подписано в печать 30.04.2025 г. Формат 60x84/8. Усл.печ.л. 10,46.
Печать цифровая. Бумага мелованная глянцевая. Шрифт PT Sans.
Тираж 50 экз. Заказ № 135

Отпечатано с готовых файлов в типографии ООО «Информреклама»
450037, Уфа, улица Комсомольская, 96/1.