

1. Название проекта: Реагенты на основе нефтехимического сырья для повышения эффективности добычи трудноизвлекаемых углеводородов (растворители; ингибиторы коррозии и биокоррозии; присадки, подавляющие образование АСПО; поглотители сероводорода, деэмульгаторы ПАВ и др.).

2. Актуальность проекта

Благодаря достижениям нефтехимии замещенные олефины, диены низкомолекулярные спирты, гликоли и карбонильные соединения становятся дешевыми и доступными крупнотоннажными продуктами. Этим обуславливается важность и актуальность их использования в синтезе широкой гаммы кислородсодержащих соединений, используемых в качестве ингибиторов коррозии, реагентов к присадкам и др. Для достижения этой цели необходима разработка новых высокоэффективных каталитических методов ацетализации, присоединения по кратным связям гидроксилсодержащих соединений, конденсации олефинов и диенов с формальдегидом, функционализации 1,3-диоксацикланов и др.

3. Цели проекта

Проект направлен на решение фундаментальной научной проблемы – «Разработка и создание новых каталитических высокоэффективных методов трансформации непредельных углеводородов в полифункциональные гетероциклические соединения для повышения эффективности добычи трудноизвлекаемых углеводородов (растворители; ингибиторы коррозии и биокоррозии; присадки, подавляющие образование АСПО; поглотители сероводорода, деэмульгаторы ПАВ и др.». Решение данной проблемы включает разработку улучшенных регио- и стереоселективных способов конденсации карбонильных соединений с диолами и альфа-окисями с получением циклических ацеталей и их трансформации.

4. Задачи, решаемые при выполнении гранта

Конкретной задачей в рамках проблематики данного проекта является получение полифункциональных линейных и циклических ацеталей, их функционализация и трансформация, направленная на создание на их основе новых высокоэффективных ингибиторов кислотной коррозии, антиокислительных присадок к маслам, стимуляторов роста сельскохозяйственных культур, химических средств, интенсифицирующих добычу углеводородного сырья и др.

Достижимость поставленных задач и возможность получения запланированных результатов обусловлены новыми данными в области каталитического синтеза, полученные руководителем проекта, что подтверждается наличием патентов: «Способ получения 2-этил-1,3-диоксоланов» (авторы: Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З., Красько С.А. №2584008.2016. Бюл. №14), «Способ получения диалкилциклопент-3-ен-1,1-дикарбоксилата» (авторы: Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Низаева Э.Р., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г. № 2615765), «Способ получения циклопропилкарбоновых кислот» (авторы: Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Низаева Э.Р., Раскильдина Г.З., Султанова Р.М. №2016113879 от 11.04.16), «Способ получения циклических ацеталей» (авторы: Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Низаева Э.Р., Раскильдина Г.З., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Шириязданов Р.Р., Теляшев Э.Г. №2016129090 от 15.07.16).

Эти материалы указывают на то, что поставленные цели будут достигнуты и запланированные результаты получены.

5. Ожидаемые результаты

Высокоэффективные безотходные энергосберегающие каталитические методы присоединения гидроксилсодержащих соединений по двойным углерод-углерод связям и конденсации альфа-окисей с карбонильными соединениями, базирующихся на использовании суперкислых цеолитных катализаторов.

Улучшенные способы получения новых полифункциональных простых, сложных эфиров и циклических ацеталей.

Селективные каталитические методы синтеза формалей триолов, требуемого строения, и пути функционализации гидроксильных групп в гетероциклических спиртах.

Ряд сложных эфиров и уретанов, содержащих циклоацетальные фрагменты, труднодоступные другими методами. Относительная активность в изученных реакциях спиртов и полиолов различного строения.

Улучшенный каталитический синтез циклических ацеталей и кеталей альфа-, бета-непредельных карбонильных соединений. Новые методы синтеза циклических ацеталей альдегидов ацетиленового ряда и трансформации полученных ацетиленовых структур в соответствующие спирты и кетоны.

Оптимальные условия конденсации ацетиленовых углеводородов с ортоэфирами с целью получения линейных и циклических альдегидов ацетиленового ряда.

Новые сведения и факторы, влияющие на регио- и стереоселективность изученных реакций и оценка эффективности воздействия на изученные реакции микроволнового излучения.

Синтез более 20-ти полизамещенных дихлорциклопропанов на основе 1,3-диоксаланов, содержащих олефиновые и ацетиленовые заместители.

Новые данные о влиянии условий на ход реакций, расширяющие и углубляющие известные представления о присоединении дихлоркарбенов по кратным связям полярных молекул.

Новые металлокомплексные катализаторы, обеспечивающие расширение цикла в реакциях 1,3-диоксаланов с диазоацетоуксусным эфиром.

Многокомпонентная каталитическая конденсация диазоацетоуксусного эфира с бензо-1,4-диоксаном и бензо-1,3-диоксоланом, приводящая к аналогам краун-эфиров с двойными связями и сложноэфирными группами в цикле.

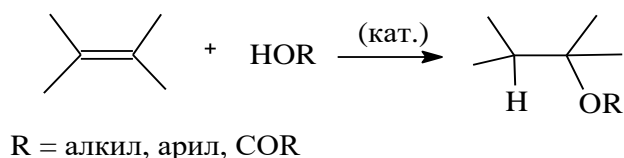
Новые сведения о биологической активности полученных соединений и возможностях их использования в качестве ингибиторов коррозии, антиокислительных присадок, химических средств защиты растений.

Полученные результаты будут опубликованы в научных журналах, входящих в базу Scopus (не менее трех статей), будут представлены заявки на патент (не менее двух заявок) и будут защищены две диссертации (кандидатская и докторская).

6. Краткое описание проекта

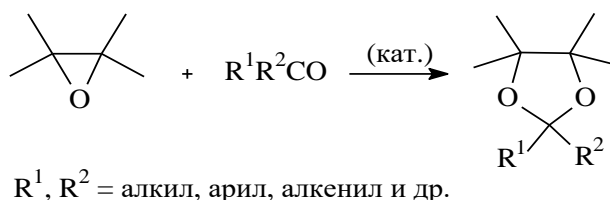
Подбор и оптимизация гетерогенных суперкислых катализаторов класса широкопористых цеолитов для количественной конденсации промышленных олефинов (стирол, альфа-метилстирол, терминальные алкены, циклогексен, норборнен и др.) со спиртами и кислотами (Схема 1).

Схема 1



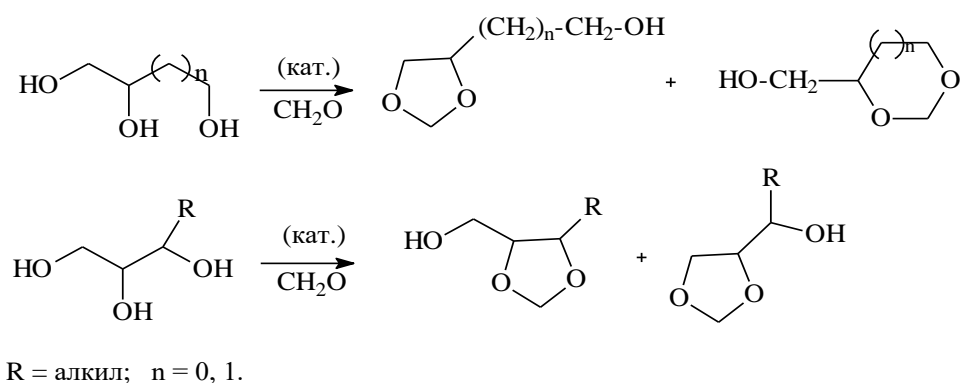
Оптимизация условий количественной безотходной конденсации альфа-окисей с карбонильными соединениями, приводящей к замещенным 1,3-диоксаланам (Схема 2).

Схема 2



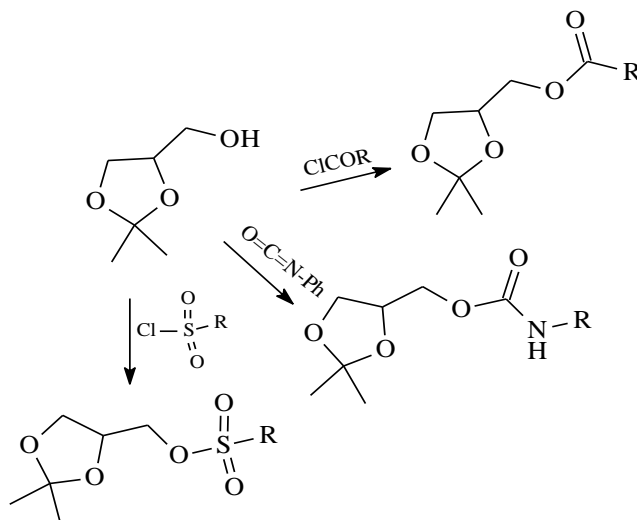
Регио- и стереоселективный синтез оксиалкил-1,3-диоксацикланов из триолов (Схема 3).

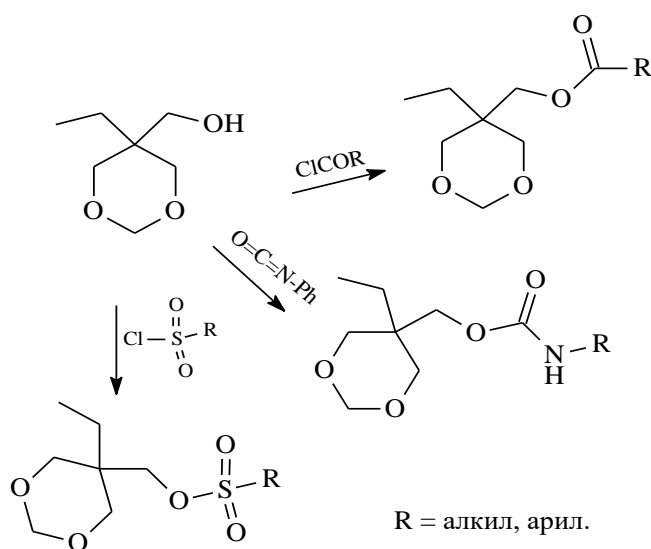
Схема 3



Последующая функционализация гидроксильных групп в оксиалкил-1,3-диоксаланах и разрушение цикла до целевых замещенных 1,2-диолюв. Получение на основе циклических производных глицерина и 1,1,1-триоксиметилпропана сложных эфиров и уретанов, обладающих высокой биологической активностью (Схема 4).

Схема 4

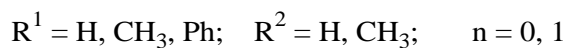
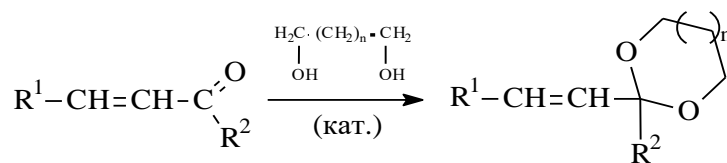




Определение относительной активности в изученных реакциях гетероциклических спиртов различного строения.

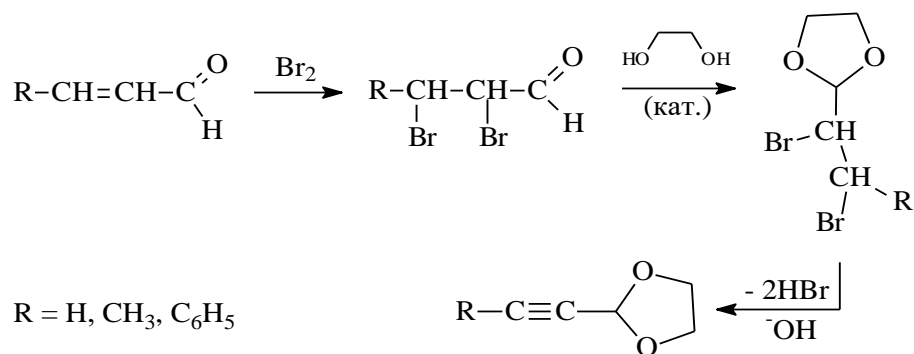
Высокоэффективный синтез циклических ацеталей и кеталей непредельных карбонильных соединений (Схема 5).

Схема 5



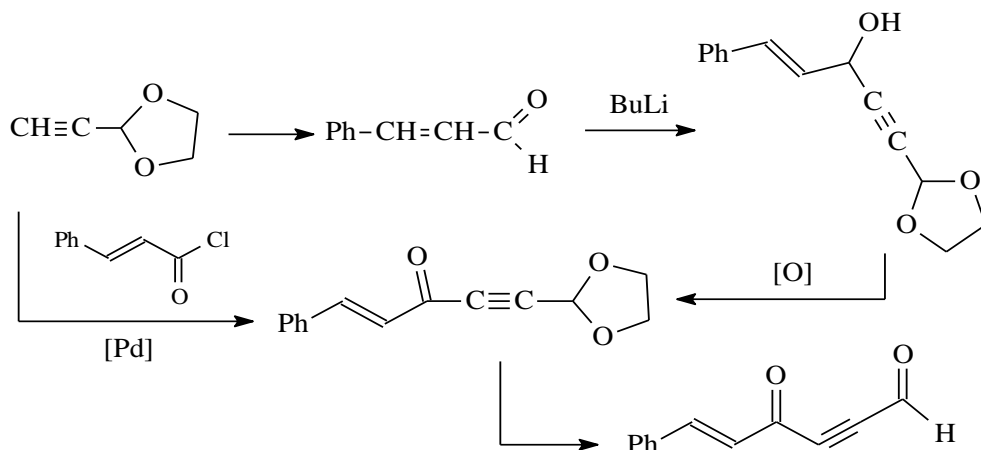
Разработка методов получения, исходя из акролеина и коричневого альдегида, ацеталей и кеталей карбонильных соединений ацетиленового ряда (Схема 6).

Схема 6



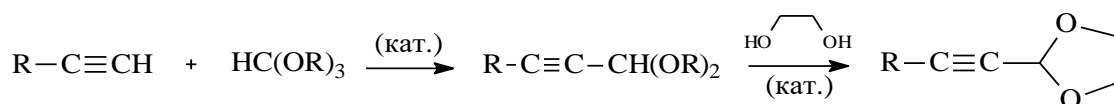
Синтез полифункциональных циклических ацеталей на основе циклических ацеталей пропаргилового альдегида (Схема 7).

Схема 7



Разработка каталитического метода перехода от замещенных ацетиленов к циклическим ацеталам ацетиленового ряда (Схема 8).

Схема 8

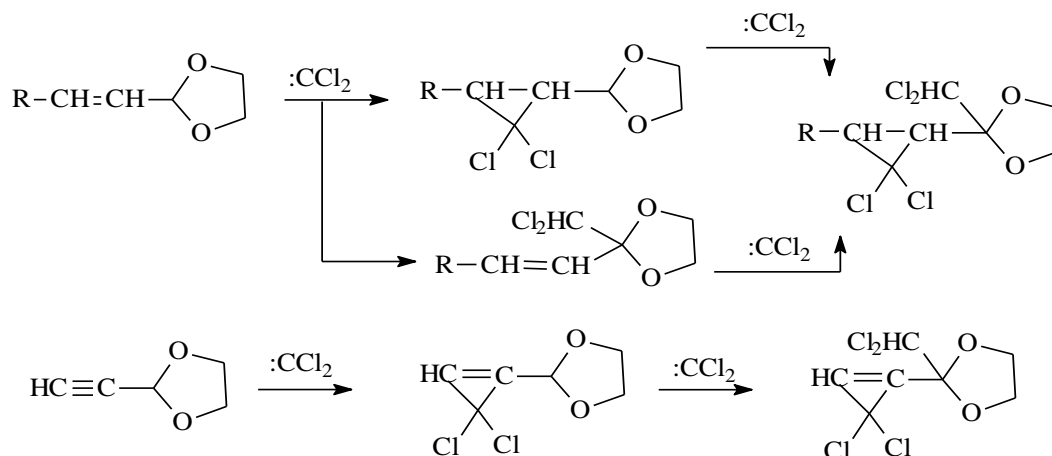


R = Alk

Определение факторов, влияющих на выход и селективность образования целевых кислородсодержащих гетероциклов.

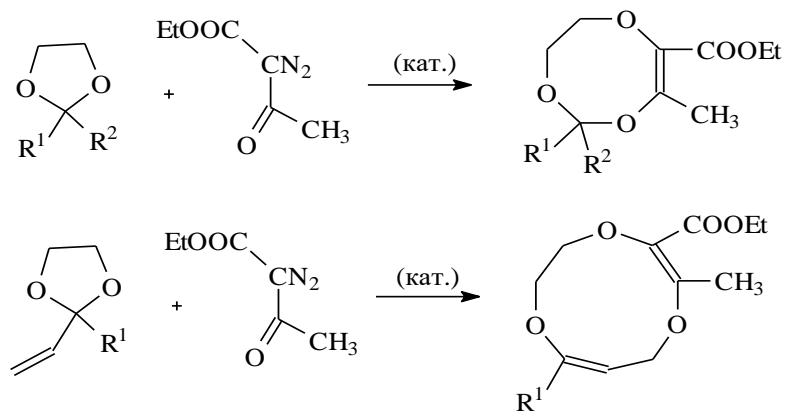
Систематическое изучение каталитического циклопропанирования непредельных циклических ацеталей. Определение регио- и стереоселективности реакций винил- и этинил-1,3-диоксаланов с дихлоркарбенами (Схема 9).

Схема 9



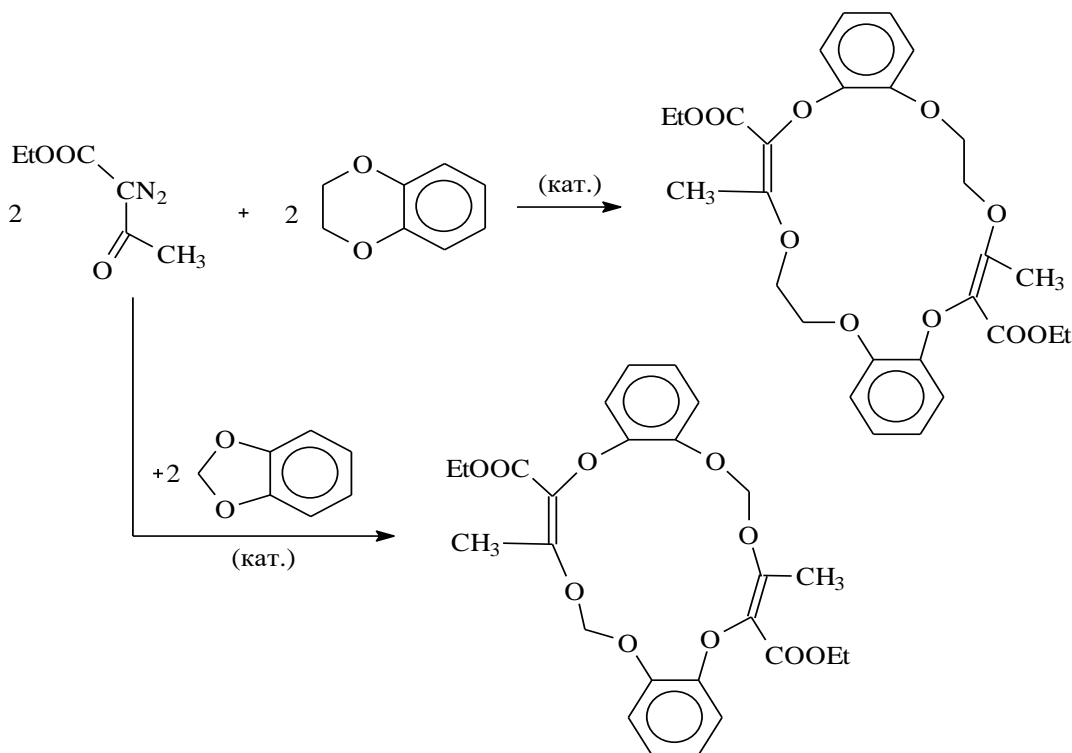
R = Alk, Ph

Изучение каталитической конденсации циклических ацеталей с диазоацетоуксусным эфиром как метод получения макроциклов (Схема 10).



$R^1, R^2 =$ алкил, арил

Использование многокомпонентной конденсации бензо-1,4-диоксана и бензо-1,3-диоксолана с диазоацетоуксусным эфиром с целью получения аналогов краун-эфиров (Схема 11).



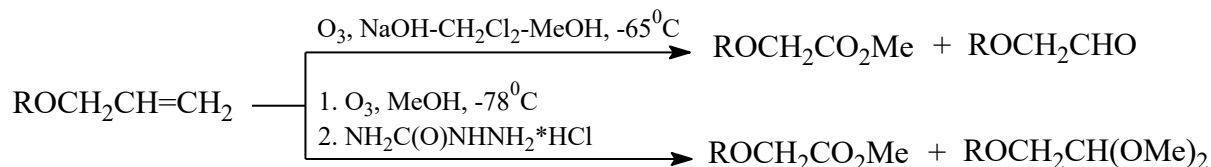
Комплексное расчетно-экспериментальное изучение биологической активности полученных соединений и определение направлений их эффективного использования в нефтегазодобыче, получении полимеров и пластификаторов.

7. Наличие задела

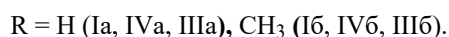
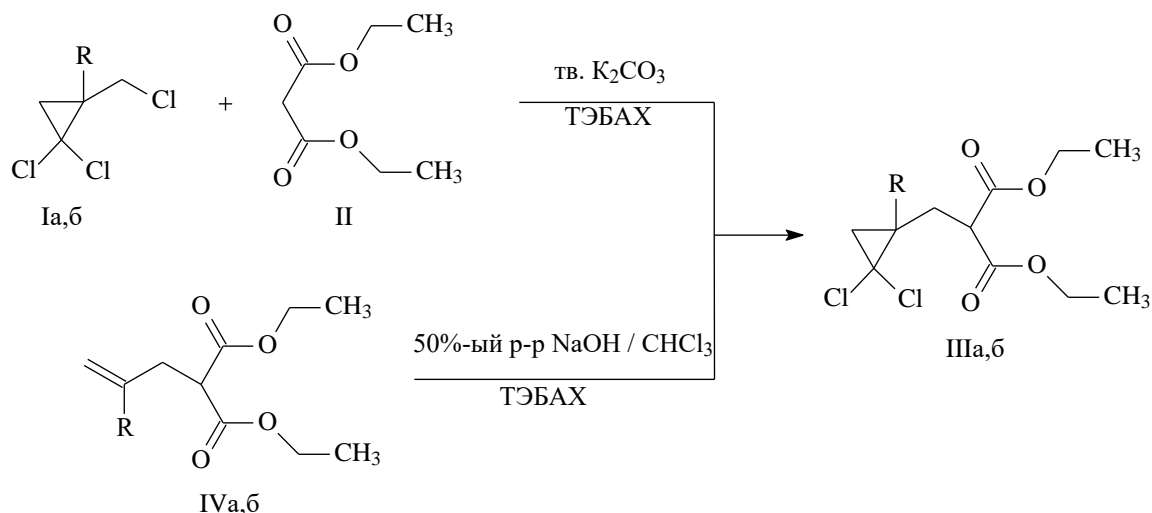
Более семи лет руководитель проекта выполняет комплексные исследования в области химии и технологии *O*-, *N*- и *C*-алкилирования, и ее научные интересы лежат в области препаративных способов получения простых и сложных эфиров, гликолей,

непредельных спиртов и других малотоннажных продуктов из дешевого и доступного нефтехимического сырья.

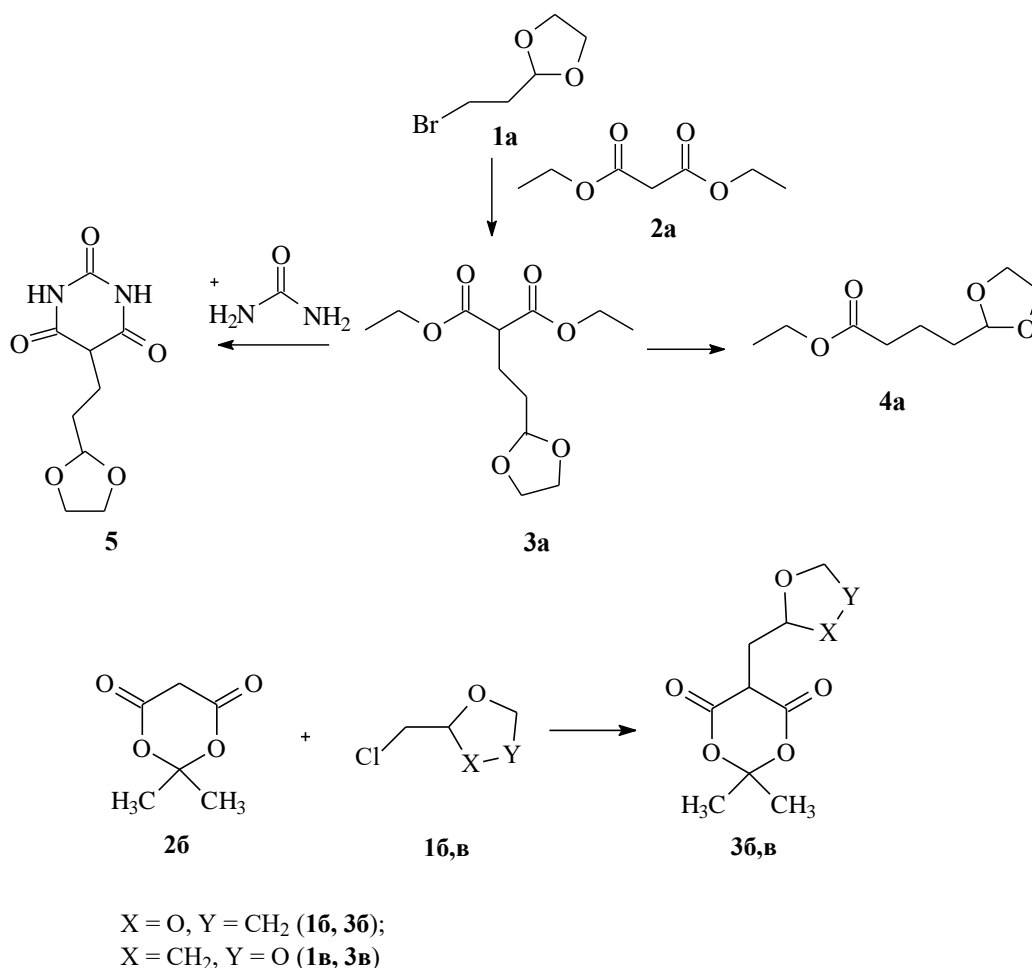
В частности, руководителем проекта – Раскильдиной Г.З. – разработан подход к синтезу производных алкоксиуксусных кислот и альдегидов озонлизом бензил- и фенилаллиловых эфиров [Раскильдина Г.З. и др. / Новый метод получения алкоксиуксусных кислот // Доклады Академии Наук – 2015. – Т. 462, №3, С. 307-314.].



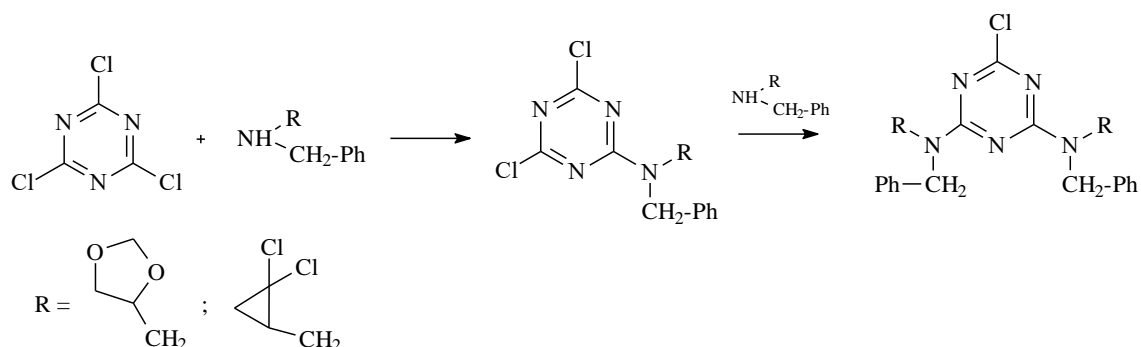
Разработан новый подход к синтезу замещенных гем-дихлорциклопропилмалонатов (с выходом более 70%) на основе хлористого аллила и диэтилмалоната. [Раскильдина Г.З. и др. / Синтез гем-дихлорциклопропилметилмалонатов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. Вып. 1. С. 156-158].



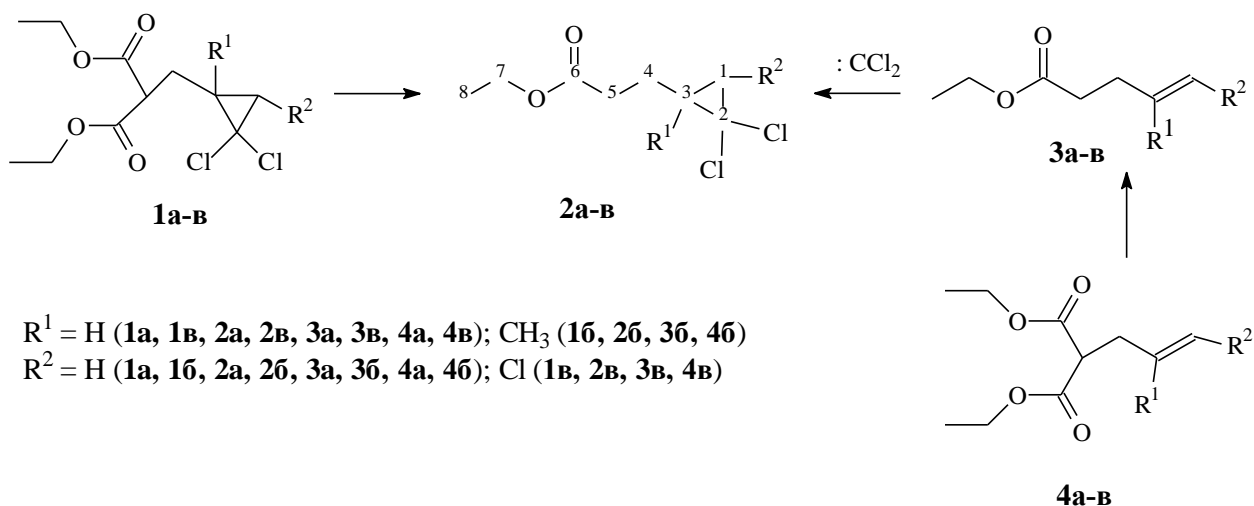
Впервые декарбоксилированием замещенных малонатов получены сложные эфиры, содержащие циклоацетальный фрагмент, а взаимодействие первых с мочевиной привело к соответствующим барбитуратам, проявляющим высокую биологическую активность [Г.З. Раскильдина, Ю.Г. Борисова и др. / Алкилирование CH -кислот галоидалкил-1,3-диоксоланами // Журнал общей химии. 2017. Т. 87. Вып. 5 С. 872-875].



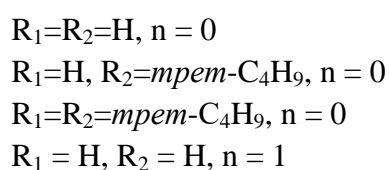
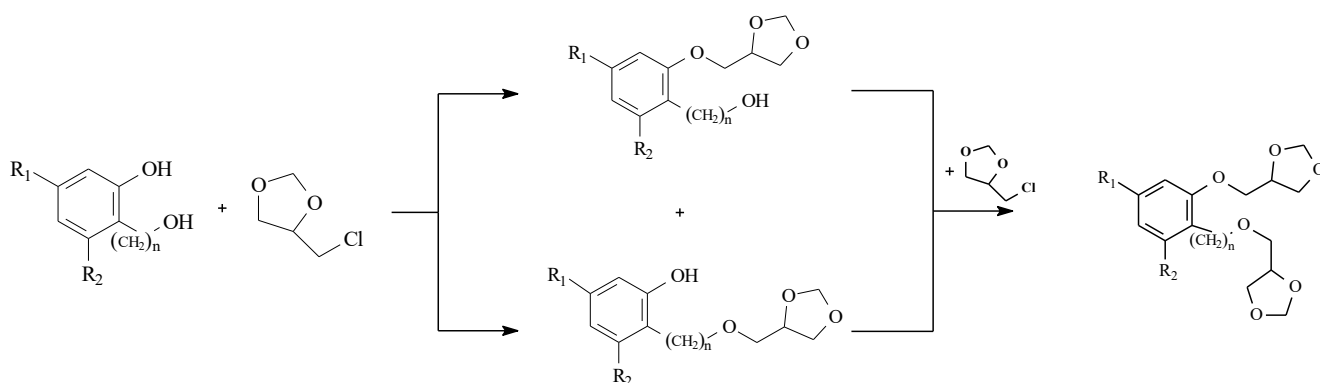
Получен ряд аминопроизводных триазинов, представляющих интерес в качестве лекарственных препаратов [Раскильдина Г.З., Тимофеева С.А. и др. / Синтез аминопроизводных 1,3,5-триазинов, содержащих гетеро- и карбоциклический фрагменты // ЖПХ – 2012. – Т. 85. – № 2 – С. 250-254.].



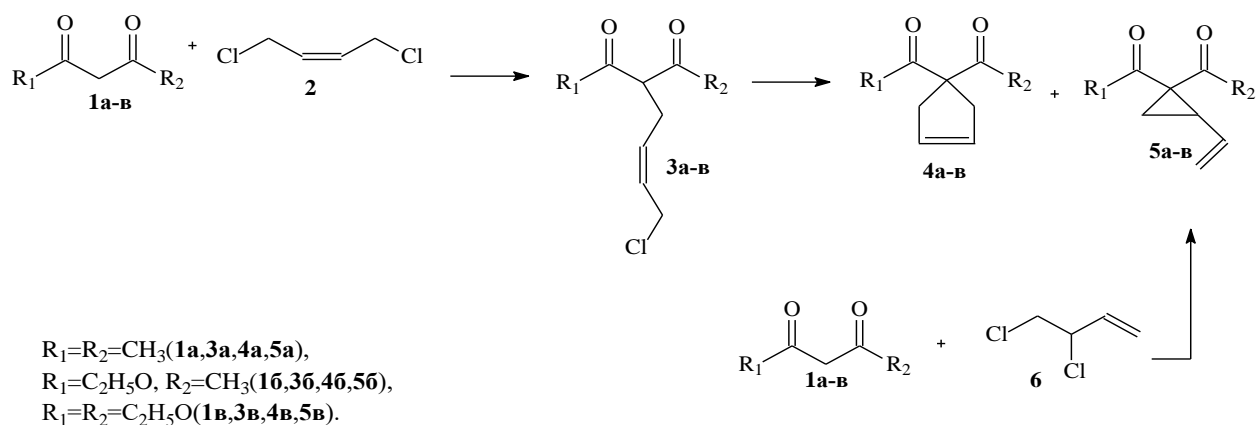
Найден оптимальный метод синтеза этиловых эфиров полихлорциклопропанкарбоновых кислот. Так, декарбоксилированием малонатов, содержащих полихлорциклопропановый фрагмент, получены целевые соединения с выходом более 80-90% [Г.З. Раскильдина, Ю.Г. Борисова и др. / Получение этиловых эфиров полихлорциклопропанкарбоновых кислот // Журнал общей химии. 2016. Т. 86. Вып. 8. С. 1381-1383].



Найдены условия *O*-алкилирования пирокатехинов и салицилового спирта, приводящие к образованию моно- и диарилловых эфиров с высокими выходами и селективностью [Раскильдина Г.З., Тимофеева С.А. и др. / Использование 4-хлорметил-1,3-диоксалана в *O*-алкилировании пирокатехинов и салицилового спирта // Вестник Башкирского университета. – 2011. - №4. – С. 1179-1181.].



Установлено, что микроволновое излучение стимулирует конденсацию *SH*-кислот с аллилхлоридами. Впервые получены трех- и пятичленные карбоксилаты предложенным способом. Образование целевых продуктов зависело от строения *SH*-кислоты [Г.З. Раскильдина, Ю.Г. Борисова и др. / Конденсация *SH*-кислот с *цис*-1,4-дихлорбут-2-еном // 2017, Т. 87, Вып. 1, С. 151–153].



Выполнена оценка гербицидной активности ряда карбо- и гетероциклов и показана высокая рострегулирующая способность по отношению к двудольным и однодольным растениям [Раскильдина Г.З. и др. / Замещенные простые эфиры и ацетали, обладающие биологической активностью // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. - № 15. – С. 166-169.].

8. Возможность практической реализации результатов работы (указываются конкретные формы использования результатов выполненной работы по проекту)

Возможность практической реализации результатов работы будет определена направлений их эффективного использования для нефтегазодобычи, получения полимеров и пластификаторов.

9. Реальные сроки начала практической реализации результатов выполненного проекта.

10. Возможное направление развития проекта

11. Календарный график выполнения работ

1 год:

1. Синтез бифункциональных цеолитных катализаторов, модифицированных металлами. Подбор цеолитных катализаторов в зависимости от пористости и кислотности с содержанием микроэлементов. Поиск условий, обеспечивающих получение ацеталей, алкилфенолов и др. органических соединений на основе доступных непредельных углеводородов с полной конверсией исходных реагентов и высокой селективностью продуктов.

2. Создание регио- и стереоселективных методов получения алкилфенолов, различных диоксан-диоксолановых спиртов, диарилпиримидинов и др. в присутствии цеолитных катализаторов. Комплексное изучение строения синтезированных соединений и механизма протекания реакции на поверхности цеолита.

2 год:

1. Разработка новых гетерогенно-каталитических способов метилирования алкенов диметилловым эфиром, восстановительного аминирования циклогексанола, гидрирования двойной связи, эпоксицирования алкенов и др.

2. Оценка биологической активности полученных соединений расчетными и экспериментальными методами, а также определение возможности и эффективности их использования в качестве ингибиторов коррозии, реагентов для пластификаторов и др.

12. Количество исполнителей, привлекаемых к выполнению проекта по гранту: аспиранты 2-го и 3-го года обучения кафедры ОАПХ.