

хитозан, который подвергался фталоированию в ДМСО, растворим как в ДМСО, так и в ДМФ.

Данный образец далее использовали для модификации хитозана с использованием агента ЦДТПА. Для этого навеску фталоированного хитозана, растворяли в свежеперегнанном ДМФ, добавляли в смесь ЦДТПА, DCC и 4-DMAP. Синтез проводили в инертной атмосфере в течение 10 дней при постоянном перемешивании.

По истечению времени полученную смесь выливали в ледяную воду, отфильтровывали осадок, промывали экстракцией в сокслете ацетоном и высушивали в вакууме до постоянной массы. Полученный желтый порошок анализировали методом ЯМР-спектроскопии (Рис. 1.). Видно, что на спектре (б) появились сигналы δ м. д 1,8–1,9 (–CH₃) и 1,0–1,1 (–C₁₂H₂₅), что свидетельствует введении в хитозан ЦДТПА.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ВНЕДРЕНИЯ И ПРОЕКТИРОВАНИЯ УЗЛА СИНТЕЗА ДИФЕНИЛАМИНА КОНДЕНСАЦИЕЙ АНИЛИНА

А. И. Усов

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян, Л. С. Сорока

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

aiu5@tpu.ru

Дифениламин (ДФА) является ценным веществом, нашедшем применение в различных отраслях промышленности. Его применяют в качестве стабилизатора каучуков, эластомеров, пироксидных порохов, а также как антиокислитель смазочных материалов. Кроме того, стадия получения дифениламина необходима к реализации для синтеза других стабилизаторов, антиозонатов (Диафены), N-нитрозодифениламина (замедлитель вулканизации резины), ряда красителей и активных фармацевтических субстанций. Основное потребление дифениламина приходится на машиностроение (производство шин). Поскольку данная отрасль активно развивается, прогнозируется рост спроса на ДФА на 4–5 % ежегодно [1].

При этом, на 2023 год в России существует дефицит предприятий, производящих дифениламин. Объем импорта дифениламина и его производных ежегодно увеличивается, существует серьезная зависимость от импорта дифениламина и его производных в сфере получения шин и других резинотехнических изделий.

Известны три промышленных способа получения дифениламина [1]:

1) непрерывная конденсация анилина в жидкой фазе с использованием катализаторов кислотного типа;

2) непрерывная конденсация анилина в газовой фазе с использованием Al_2O_3 модифицированного кислотами в качестве катализатора;

3) каталитическая жидкофазная реакция анилина с хлорбензолом (катализатор – окись меди и хлорид калия).

Существенными недостатками 1-го метода является повышенная коррозионная активность используемых катализаторов, оседание солей катализатора на стенках аппаратов, большие объемы сточных вод. При этом наблюдается высокая селективность по ДФА (98 %).

Использование 2-го метода снижает коррозионную нагрузку на аппараты и уменьшает объемы сточных вод, кроме того газофазный процесс проще для автоматизации. Однако он не нашел широкого применения главным образом из-за быстрого закоксовывания катализатора, так как при температурах ведения процесса 400–440 °С происходит образование смолоподобных соединений в значительных количествах [3]. Регенерацию катализатора необходимо проводить примерно каждые 2–4 часа.

Недостатками 3-го метода является необходимость фильтрации реакционной смеси для отделения твердых частиц катализатора, относительно высокая стоимость окисно-медного катализатора, большие объемы сточных вод, загрязненные хлоридами натрия и калия, низкая селективность по ДФА. В связи с этим, данный метод имеет единичные случаи использования.

Таким образом, все используемые методы имеют серьезные недостатки, ограничивающие развитие новых предприятий по получению дифениламина.

Перспективным для внедрения в промышленность является гетерофазный метод получения дифениламина конденсацией анилина, предложенный [4]. Процесс проводят в гетерофазных условиях при более низких температурах 185–250 °С, чем при газофазном методе.

Реализацией данного метода можно исключить закоксовывания катализатора, образования больших объемов сточных вод; достичь высокого выхода дифениламина, степени конверсии анилина и селективности процесса по дифениламину (98–99 %).

Экспериментальная часть

Проведен термодинамический анализ жидкофазного, газофазного и гетерофазного методов получения дифениламина конденсацией анилина. Показано, что гетерофазный процесс наиболее предпочтителен с термодинамической точки зрения.

Список литературы

1. *Business Research Insights / Diphenylamine Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis by Type (Molten Diphenylamine, Diphenylamine Chip), by Application (Rubber Antioxidant, Lubricant Antioxidant, Dyes, Pharmaceutical, Gunpowder Stabilizer, Others), and Regional Insights and Forecast to 2031 / [Электронный ресурс] / Код доступа: URL: <https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/diphenylamine-market-109651> (дата обращения 10.02.24).*
2. *Rapport Z. The Chemistry of Anilines. – USA: John Wiley & Sons, p.1., 2007. – 1180 p.*
3. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов.* – М.: Химия, 1981. – 368 с.
4. Пат. RU 2274636 С1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С. *Способ гетерофазного получения дифениламина.* – 2006.

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ТИОЛ-ТЕРМИНАЛЬНОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Чичаров, А. О. Власова, С. Д. Зайцев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой ВМС и КХ ННГУ им. Н. И. Лобачевского С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Разработка систем доставки лекарственных средств на основе полианионов являются перспективным направлением в современной противоопухолевой терапии. Для достижения пролонгированного высвобождения таких лекарственных средства как 5-фторурацил, цис-платин и доксорубицин может быть использована

Установлено, что при гетерофазной конденсации анилина в дифениламин ($P = 1$ атм; $T = 185\text{--}250$ °С) можно достичь большего выхода продукта по сравнению с жидкофазным ($P = 20$ атм; $T = 300\text{--}340$ °С) или газофазным ($P = 1$ атм; $T = 400\text{--}440$ °С) процессом.

Найдены оптимальные условия гетерофазного процесса: температура 225–250 °С, давление 1 атм. При данных условиях наблюдается высокое содержание ДФА в жидкой фазе 79–86 % мольн., тогда как при оптимальных условиях жидкофазного процесса ($P = 20$ атм; $T = 320$ °С) содержание ДФА в жидкой фазе 17–18 %.

Установлено влияние инертных веществ с температурой кипения ниже, чем у анилина, на содержание ДФА в жидкой фазе. Присутствие таких веществ в системе способствуют повышению содержания ДФА в жидкой фазе.

низкомолекулярная полиметакриловая кислота. Являясь рН-чувствительным полимером, она повышает селективность препарата, высвобождая его в кислой среде опухолевых клеток. Однако, полиметакриловая кислота с молекулярной массой более 100 кДа является токсичной [1]. Проводить полимеризацию метакриловой кислоты в