

На правах рукописи

МИХАЙЛОВА НАТАЛЬЯ НИКОЛАЕВНА



**СТАНОВЛЕНИЕ, РАЗВИТИЕ И ВКЛАД
НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ НАУЧНЫХ ШКОЛ УГНТУ
В ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И НЕФТЕХИМИЮ**

1.4.12. Нефтехимия

5.6.6. История науки и техники

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

доктора технических наук

Уфа 2023

Работа выполнена на кафедре «Общая, аналитическая и прикладная химия» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный консультант **Злотский Семен Соломонович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Берлин Александр Александрович**
академик РАН, доктор химических наук, профессор
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН» /
научный руководитель

Егазьянц Сергей Владимирович
доктор химических наук, профессор
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова» /
профессор кафедры химии нефти
и органического катализа

Волошин Александр Иосифович
доктор химических наук,
старший научный сотрудник
ООО «РН-БашНИПИнефть» /
старший эксперт Бюро старших экспертов

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Самарский государственный
технический университет», г. Самара

Защита диссертационной работы состоится «16» февраля 2024 г. в 10:30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследований

С середины 60-х годов XX века особое значение в отечественной нефтехимии приобрели проблемы разработки и производства широкой гаммы мономеров, малотоннажных продуктов, реагентов, композиций и материалов для ключевых отраслей науки и техники.

В этот период Башкирия становится центром отечественной нефтехимии, в ВУЗах и НИИ г. Уфы, Стерлитамака, Салавата и др. городов формируются нефтехимические научные школы, которые возглавляют крупные ученые и специалисты (С.Р. Рафиков, Г.А. Толстикова, Ю.Б. Монаков, У.М. Джемилев и др.).

В Уфимском нефтяном институте (УНИ) – с 1993 г. Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ) – в 1960–1970-х годах были созданы научные школы и направления, ориентированные на изучение фундаментальных и прикладных аспектов нефтехимии и получение на базе отечественного доступного углеводородного сырья важнейших полифункциональных соединений и реагентов. В настоящее время эти результаты и достижения имеют важное значение, поскольку на их основе открываются возможности создания отечественных материалов, успешно замещающих импортные.

В этой связи, важным и актуальным является систематизация и обобщение накопленного за последние 50 лет на кафедрах УНИ–УГНТУ опыта по изучению фундаментальных и прикладных вопросов нефтехимии. Выводы и рекомендации, сделанные на основе анализа результатов, исследований и разработок, могут оказаться полезными для создания высокоэффективных отечественных технологий производства малотоннажных продуктов, катализаторов, добавок и композиций.

Степень разработанности темы

Работа над диссертацией заключалась в изучении и систематизации материалов научных публикаций (монографии, обзоры, статьи, авторские свидетельства, патенты и др.) ведущих ученых УНИ–УГНТУ, посвященных получению, строению, свойствам и применению полифункциональных циклических ацеталей и их гетероаналогов (научная школа акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова и его учеников: С.С. Злотского, В.В. Зорина, Е.А. Кантора, У.Б. Имашева, Л.З. Рольник, Д.Е. Бугая и др.), а также созданию каталитических процессов нефтехимии (М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов и др.), получению высокооктановых топлив (А.Ф. Ахметов, Т.К. Киладзе и др.), улучшению технологий получения углеродных материалов (Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов, Ю.М. Абызгильдин, И.Р. Кузеев, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин и др.), совершенствованию методов получения ароматических дикарбоновых кислот, а также сложноэфирных масел и пластификаторов (Р.Н. Хлесткин, В.Х. Хамаев, А.К. Мазитова и др.). Отдельные вопросы в данном направлении получили отражение в ряде исследований в области истории науки и техники (Э.М. Мовсум-заде, Б.Н. Мастобаев, Е.А. Удалова, С.Ю. Шавшукова и др.).

Отметим, что специального обобщающего исследования, предметом которого явилось бы развитие исследований в области нефтехимии в УНИ–УГНТУ, не проводилось.

Соответствие диссертации паспортам заявленных специальностей

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют формуле специальности 1.4.12. Нефтехимия: термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти; разработка научных основ процесса синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов; разработка катализаторов (п. 2) и получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др. (п. 3); а также формуле специальности 5.6.6. История науки и техники: исторический анализ становления и развития науки и техники (п. 1), история исследований и открытий в конкретных областях научного знания (п. 3).

Цель работы

На основе изучения и анализа источников по теме выявить и показать динамику и результаты исследований в области нефтехимии в Уфимском государственном нефтяном техническом университете.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- комплексный анализ, обобщение и систематизация научных и прикладных исследований, выполненных школой акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова в 1970–2020 гг.;
- обобщение опыта и достижений научного коллектива кафедры «Технология нефти и газа» по созданию и использованию гетерогенных катализаторов для ключевых процессов нефтехимии, новых технологий получения нефтяного кокса, углеродных материалов и др.;
- систематизация результатов изучения методов синтеза ароматических дикарбоновых кислот, сложноэфирных масел, пластификаторов и других соединений, полученных на кафедре «Нефтехимия и химическая технология»;
- обобщение направлений и результатов исследований, полученных самостоятельно в 2000–2020 гг. учениками Д.Л. Рахманкулова (С.С. Злотский, Е.А. Кантор, У.Б. Имашев, В.В. Зорин, Д.Е. Бугай и др.).

Научная новизна

1. Впервые систематизированы, обобщены и обсуждены результаты, успехи и достижения в области нефтехимии, полученные в научных школах и творческих коллективах кафедр УНИ–УГНТУ в период 1970–2020 гг.
2. Выполнено историко-техническое изучение становления и развития научной школы Д.Л. Рахманкулова (кафедра общей химии) по химии и технологии циклических ацеталей и их аналогов. Определены тенденции и направления расширения производства высокоэффективных гетерогенных катализаторов для ключевых технологий нефтехимии, полученные на кафедре «Технология нефти и газа». Оценена важность и значимость сведений о методах получения, строения и свойствах новых сложноэфирных материалов на

основе ароматических дикарбоновых и нафтеновых кислот, полученных на кафедре «Нефтехимия и химическая технология».

3. Представлен ряд технических и технологических решений и инноваций, связанных с эффективным использованием в нефтепромысловой химии реагентов, композиций и материалов на основе циклических ацеталей и их аналогов.

Теоретическая и практическая значимость

Анализ и обобщение результатов и достижений в области химии циклических ацеталей и их аналогов (научная школа Д.Л. Рахманкулова) показали широкие возможности получения соединений этого класса из нефтехимического сырья и их использование в синтезе реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов, успешно замещающих импортные аналоги.

Выявлены наиболее эффективные и перспективные технологии получения и применения инновационных гетерогенных катализаторов для создания высокооктановых бензинов, нефтяного кокса и других нефтяных продуктов, материалов и композиций.

Выполнен и представлен подробный технико-исторический анализ работ по созданию сложноэфирных синтетических масел и пластификаторов.

Методология и методы исследований

Методологической основой исследования являются результаты теоретических и прикладных работ, посвященных получению новых химических продуктов на основе сырья нефтепереработки и нефтехимии. Методами исследования являются поиск, систематизация, анализ и обобщение научно-технического развития. Работа базируется на принципах историзма, объективности, системности.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты комплексного анализа становления и развития научных школ и направлений фундаментальных и прикладных исследований УГНТУ в области нефтехимии в 1970–2020 гг.
2. Основные достижения научной школы академика Академии наук Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова по разработке методов получения 1,3-дигетероциклоалканов и их использование в синтезе малотоннажных продуктов, реактивов и реагентов. Обобщение данных об эффективном использовании циклических ацеталей и их производных в нефтепромысловой химии.
3. Итоги работ кафедры «Технология нефти и газа» по созданию новых гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии, методов получения высокооктановых бензинов, нефтяного кокса и других нефтяных продуктов, материалов и композиций.
4. Успехи изучения синтеза ароматических дикарбоновых кислот, получения сложноэфирных синтетических масел и пластификаторов, выполненные на кафедре «Нефтехимия и химическая технология». Новые улучшенные методы экстракционного выделения ароматических углеводов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность выводов и результатов работы подтверждается корректным использованием научных публикаций, патентной литературы, архивных материалов. Данные использованных литературных источников критически рассмотрены и проанализированы, что обеспечивает обоснованность и достоверность полученных выводов и заключений.

Основные положения результатов исследований докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Всероссийской конференции молодых ученых «Химия и технология гетероциклических соединений» (Уфа, 2017); XV Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела» (Уфа, 2017); Международной научной конференции «Горизонты и перспективы нефтехимии и органического синтеза» (Уфа, 2018); 69-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Уфа, 2018); Международной научной конференции «От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет» (Пермь, 2018); XXXII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2019» (Уфа, 2019); XXXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии. Реактив-2020» (Уфа, 2020); VI Международной научной конференции «Теория и практика процессов химической технологии» (Марушкинские чтения) (Уфа, 2021); XI Международной научно-практической конференции «Практические аспекты нефтепромышленной химии» (Уфа, 2021); XII Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Грозный, 2021); VIII Международной (XVI Всероссийской) научно-практической конференции «Нефтепромышленная химия» (Москва, 2021); Научно-практической конференции «Российское нефтяное дело: история, настоящее, будущее» (Москва, 2021); Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук» (Уфа, 2022); XIV Международных научных Надировских чтениях «Яркий пример преемственности научных традиций и верности профессии» (Республика Казахстан, Атырау, 2022); I Всероссийской научно-практической конференции «Возобновляемое природное сырье и продукты на основе его переработки (ХИМЭКО)» (Уфа, 2022).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, основных выводов, списка использованных источников из 680 наименований, содержит 310 страниц машинописного текста, 19 рисунков, 65 таблиц, 148 схем реакций.

*Автор выражает благодарность коллективам кафедр
«Технология нефти и газа», «Нефтехимия и химическая технология»,
«Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ за предоставленные
материалы и поддержку при подготовке диссертации.*

*Особая благодарность д.т.н., проф. Шавишуковой С.Ю. за неоценимую постоянную
поддержку и внимание к работе*

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность и степень разработанности темы, сформулированы предмет работы, цели и задачи исследования, отражена научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В **первой главе** проанализированы этапы создания и развития научной школы по химии и технологии линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов на кафедре общей и аналитической химии (ОАХ) УНИ–УГНТУ, формирование студенческого научно-исследовательского института на базе УНИ, создание НПО «Реактив», НИИ Тонкого органического синтеза, НИИ «Реактив», научной школы по истории науки и техники. Отражены основные этапы научно-организационной деятельности академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова. Показаны направления развития исследований и достижения научной школы в 2000 – 2020 гг.

Д.Л. Рахманкулов в 1971 г. возглавил кафедру ОАХ. Наряду с задачами, поставленными руководством страны в целях совершенствования системы высшего образования, он организовал на кафедре научную работу по ряду фундаментальных и прикладных направлений, в том числе:

- исследование кинетики, механизма жидкофазного окисления и изомеризации циклических ацеталей;
- создание полимерных и лакокрасочных материалов на основе нефтехимического сырья;
- разработка ингибиторов коррозии металлов на основе доступных продуктов нефтехимической промышленности.

В 1975 г. Д.Л. Рахманкулов защитил докторскую диссертацию на тему: «Синтез, некоторые превращения и свойства 1,3-диоксацикланов» и продолжил развивать исследования по синтезу и превращениям N-, S-, Si-содержащих аналогов циклических ацеталей и их применению в различных отраслях промышленности, привлекая к работе способных студентов, аспирантов и молодых ученых.

Под его руководством было налажено производство востребованного в тот период 4,4-диметил-1,3-диоксана из изобутилена и формальдегида на катализаторе КУ-2, который стал широко использоваться в качестве растворителя вместо дорогостоящих этил- и бутилацетата; разработана технология получения нефтеполимерной олифы; разработана серия новых ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования.

Исследования по получению компонентов лакокрасочных материалов на основе нефтехимического сырья были развернуты в созданной в 1976 г. при кафедре ОАХ отраслевой лаборатории. Целью создания лаборатории являлась разработка технологий получения: растворителей, пластификаторов, пленкообразующих, поверхностно-активных веществ и др., а также разработка технических условий для материалов, рекомендованных к использованию в лакокрасочном производстве с целью замены используемого в данной отрасли пищевого сырья на синтетическое. Работа лаборатории осуществлялась в соответствии с договорами, заключенными с предприятиями Министерства

химической промышленности (Челябинский лакокрасочный завод, Ярославский химический комбинат и др.).

В 1977 г. Д.Л. Рахманкулов стал проректором по научной работе УНИ. Несмотря на возросший объем работы, он продолжал руководить научными исследованиями на кафедре ОАХ.

Проведенные в период 1970-х – начале 1980-х гг. на кафедре ОАХ исследования охватывали следующие основные направления (Таблица 1).

Таблица 1 – Направления исследований научной школы период 1970-х – начале 1980-х гг.

Тема исследования	Основной исполнитель
Озонолиз ацеталей и их производных в жидкой фазе	Б.М. Брудник
Радикально-цепная изомеризация 1,3-диоксанов с 5-оксиметил- и 5-алкоксиметильными группами и механизм превращений циклических ацеталей в среде полигалоидалканов	М.М. Самирханов
Радикальная теломеризация этилена и пропилена и гомолитическое присоединения олефинов к 1,3-дигетероциклопентанам	А.В. Гермаш
Синтез 2-алкокси-1,3-диоксацикланов	О.Б. Чалова
Получение кремнийорганических ацеталей на основе доступного нефтехимического сырья	Е.П. Недогрей

Совокупность полученных результатов привела к необходимости их обобщения по направлениям: гомолитические и жидкофазные реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов (С.С. Злотский); синтез и превращения 1,1-диалкоксиалканов и родственных соединений (У.Б. Имашев); синтез и гетеролитические реакции 1,3-диоксациклоалканов и их аналогов (Е.А. Кантор); радикальные и ион-радикальные реакции 1,3-дигетероаналогов циклоалканов и родственных соединений (В.В. Зорин).

В 1980 г. Д.Л. Рахманкулов создал и возглавил действующий по настоящее время в УГНТУ диссертационный совет, на котором с 1986 г. принимались к защите диссертации по специальностям Нефтехимия и Органическая химия. Предпосылками создания диссертационного совета являлись успехи научных исследований в области нефтехимии и органического синтеза, рост числа молодых ученых, проявлявших интерес к исследованиям в данных областях, а также авторитетный состав членов совета.

Во второй половине 1980-х гг. исследования по химии циклических и линейных ацеталей и родственных соединений были продолжены по следующим направлениям (Таблица 2).

Таблица 2 – Направления исследований научной школы во второй половине 1980-х гг.

Тема исследования	Основной исполнитель
Гомолитическое галогенирование ортоэфиров, их окисление и присоединения по кратным углерод-углеродным связям	Е.В. Пастушенко
Реакции ацеталей, ортоэфиров с хлор-, алкокси-, ацетокси-, алкилтио- и винилсиланами	Р.С. Мусавиров
Синтез сложных моноэфиров гликолей путем окисления ацеталей и родственных соединений	Э.М. Курамшин
Низкотемпературное озонирование циклических ацеталей и ортоэфиров	Л.Г. Кулак

В 1990-х гг. исследования были направлены на усовершенствование методов синтеза, изучение физических и химических свойств и областей применения полифункциональных циклических ацеталей, содержащих диоксолановый фрагмент (Таблица 3).

Таким образом, в УНИ в 1970–1990-гг. во главе с проф. Д.Л. Рахманкуловым сформировалась научная школа по химии и технологии циклических ацеталей и их гетероаналогов, которая не ограничивалась рамками кафедры ОАХ. Для увеличения масштабов и расширения тематики исследований Д.Л. Рахманкулов создал ряд структур и организаций, в которых выстроил научно-исследовательскую деятельность для решения актуальных проблем науки и экономики.

Таблица 3 – Направления исследований научной школы в 1990-х гг.

Тема исследования	Основной исполнитель
Получение и реакции в условиях межфазного катализа бромсодержащих 1,3-диоксоланов	А.Т. Чанышева
Синтез в условиях межфазного катализа 4-хлорметил- и 4-гидроксометил-1,3-диоксолана	А.И. Рахманкулов
Синтез замещенных ди- и тетрагидрофуранов по реакции Принса на основе терминальных олефинов	И.М. Сафаров
Новые подходы к синтезу и функционализации циклических и линейных эфиров, ацеталей, их азот- и серусодержащих аналогов, арил- и бензопроизводных	О.Г. Сафиев
Синтез, строение, свойства и применение функционально замещенных 1,3-диоксациклоалканов	Л.З. Рольник

В 1970 г. с целью вовлечения студентов в самостоятельную научно-исследовательскую и проектную работу на базе технологического факультета

УНИ был организован студенческий научно-исследовательский институт (СНИИ). Д.Л. Рахманкулов уделял пристальное внимание оснащению лабораторий СНИИ современным оборудованием и приборами. Тематика научных исследований утверждалась на основании запросов промышленных предприятий. В стенах СНИИ среди прочих была разработана технология производства нефтяного кокса из высокосернистых нефтяных остатков и кислых гудронов, проведена работа по экстракции ароматических углеводородов из нефтяных фракций. За время существования СНИИ более 370 дипломных проектов было рекомендовано Государственной экзаменационной комиссией к внедрению в производство. Выстроенная Д.Л. Рахманкуловым система обучения в вузе с активным вовлечением обучающихся в научную среду позволила выявлять одаренных студентов, готовить их для продолжения научной работы в аспирантуре.

Еще одним важным и актуальным направлением деятельности Д.Л. Рахманкулова являлась созданная под его руководством в 1982 г. комплексная научно-техническая программа «Реактив» (КНТП «Реактив»). Целью создания программы ставилось создание новых реактивов, реагентов и малотоннажных химических продуктов. Для реализации этих целей в 1983 г. было создано опытное производство реактивов «Уфарреактив». С 1989 г. головной организацией программы стал Государственный инженерный центр «Реактив» (ГИЦ «Реактив»). В Таблице 4 приведены некоторые результаты деятельности КНТП «Реактив».

Таблица 4 – Статистика деятельности КНТП «Реактив» в 1983 – 1989 гг.

Год	Разработано лабораторных методик синтеза	Получено реактивов	Утверждено ТУ
1983	891	–	73
1984	–	619	472
1985	522	750	609
1986	640	748	580
1987	680	916	790
1988	609	748	248
1989	556	487	–

Всего в 1982–1995 гг. исполнителями программы «Реактив», в число которых входили вузы и НИИ, разработаны методы получения более 20000 реактивов (включая разработки НИИТОС). Среди полученных реактивов гетероциклические, элементоорганические ароматические соединения с различными функциональными группами, простые и сложные эфиры, насыщенные одно- и многоатомные спирты, кетоны, ортоэфиры, оксазолидины, оксатиоланы, амиды, амины, тиоэфиры, галогенорганические соединения, альдегиды, алифатические diazosоединения и производные на их основе; реактивы для колоночной хроматографии и поглощения газов, для очистки

сточных вод; аналитические реактивы общелабораторного назначения, хроматографические и ионообменные материалы, люминофоры, ингибиторы коррозии, пластификаторы, добавки и присадки к маслам, гербициды, люминисцентные реагенты и т. д.

В 1991 г. по инициативе Д.Л. Рахманкулова был создан Научно-исследовательский институт тонкого органического синтеза (НИИ ТОС), который вошел в единый учебно-научно-производственный комплекс ГИЦ «Реактив» с кафедрами «Общая и аналитическая химия» и «Биохимия и технология микробиологических производств» УГНТУ. В НИИ ТОС были организованы совместные с ведущими научными центрами страны научно-исследовательские лаборатории (Таблица 5).

Таблица 5 – Лаборатории НИИ ТОС в 1992 – 1996 гг.

Наименование лаборатории	Руководитель
Спектральные методы исследования	к.х.н. Ф.А. Исанбердина
Синтез ненасыщенных элементоорганических соединений – новых строительных блоков для создания веществ, обладающих биологической активностью (совместно с КГУ)	проф. Э.А. Ишмаева
Синтез несимметричных триазинов и их производных – потенциальных пестицидов и регуляторов роста растений	проф. В.Х. Хамаев
Поиск новых возможностей реакции Принса (совместно с БашГУ)	проф. М.Г. Сафаров и д.х.н. Р.Ф. Талипов
Исследование реакций, катализируемых палладием (совместно с МГУ)	акад. АН СССР И.П. Белецкая
Феромоны насекомых	член-корр. АН РБ В.Н. Одинокоев
Фундаментальные исследования ингибиторов коррозии	д.т.н. Д.Е. Бугай
Полимерные и композиционные материалы	член-корр. АН РБ Ю.А. Сангалов
Аккредитованная лаборатория испытаний специальных составов, малотоннажных химических продуктов и реактивов	Г.П. Веденева

В 1991 г. была создана Академия наук Республики Башкортостан. Д.Л. Рахманкулов принял активное участие в формировании организационной структуры и Устава и стал одним из первых действительных членов Академии наук РБ.

В 1993 г. для аккумуляции новейших достижений в нефтехимии и смежных областях и оперативной публикации результатов научных

исследований Д.Л. Рахманкулов организовал выпуск Башкирского химического журнала, создал издательство научно-технической литературы «Реактив».

В целях обмена научным опытом и развития коммуникации между научными центрами и промышленными предприятиями Д.Л. Рахманкулов постоянно организовывал совещания, конференции, выставки.

В 1996 г. произошло слияние Инженерного центра «Реактив» и НИИ ТОС в научно-исследовательский институт малотоннажных химических продуктов и реактивов (НИИ «Реактив»), в котором были продолжены исследования в области нефтехимии, тонкого органического синтеза, разработки препаратов для сельского хозяйства, ингибиторов коррозии.

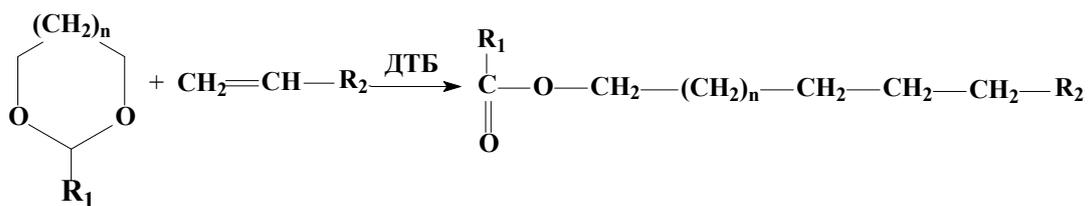
В 1990-е гг., когда наука в нашей стране переживала крайне непростой период, Д.Л. Рахманкулов придавал особое значение сохранению наследия советских научных школ и институтов. Поэтому он создал в УГНТУ научную школу по истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела, основной задачей которой стало воссоздание истории становления и развития промышленных предприятий, научно-исследовательских организаций, образовательных учреждений России. Большая часть исследований научной школы была посвящена истории науки, образования и промышленности Республики Башкортостан. Яркими представителями этой школы являются Э.М. Мовсум-заде, Б.Н. Мастобаев, Е.А. Удалова, С.Ю. Шавшукова.

Полученные в научной школе результаты химических превращений 1,3-дигетероциклоалканов систематизированы по направлениям: гомолитические реакции, гетеролитические реакции, реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов с карбенами различного строения, ион-радикальные реакции, реакции циклических ацеталей с элементарорганическими соединениями.

Гомолитические превращения

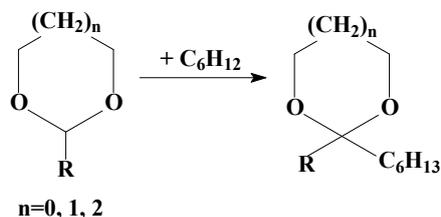
Перспективы применения циклических диалкоксиалкильных радикалов в различных реакциях (присоединение, замещение, окисление и др.) побудили Д.Л. Рахманкулова и его учеников (С.С. Злотский, В.В. Зорин, Е.В. Пастушенко и др.) к детальному исследованию превращений замещенных 1,3-диоксациклоалканов под действием свободных радикалов.

В частности, была показана возможность присоединения перегруппированных линейных радикалов по двойным связям алкенов, и соответствующие сложные эфиры высших спиртов были получены с выходами 60 – 85 %:

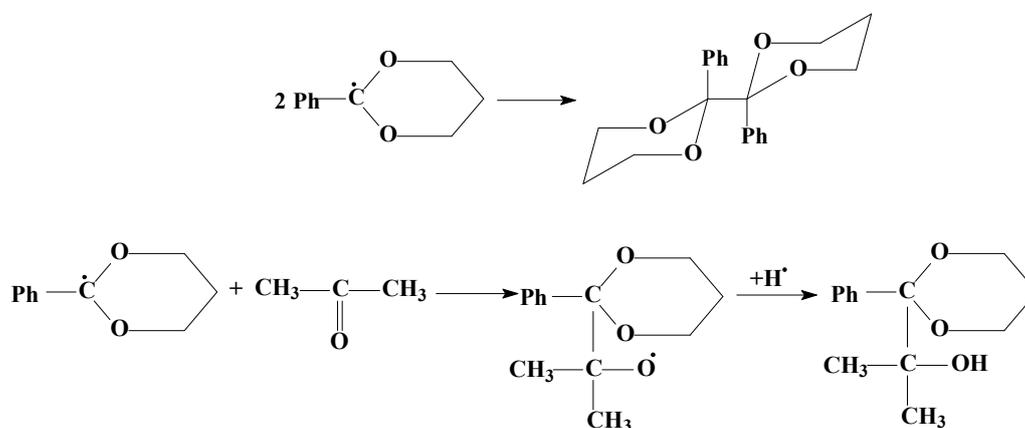


$$n = 0, 1, 2; \quad \text{R}_1, \text{R}_2 = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$$

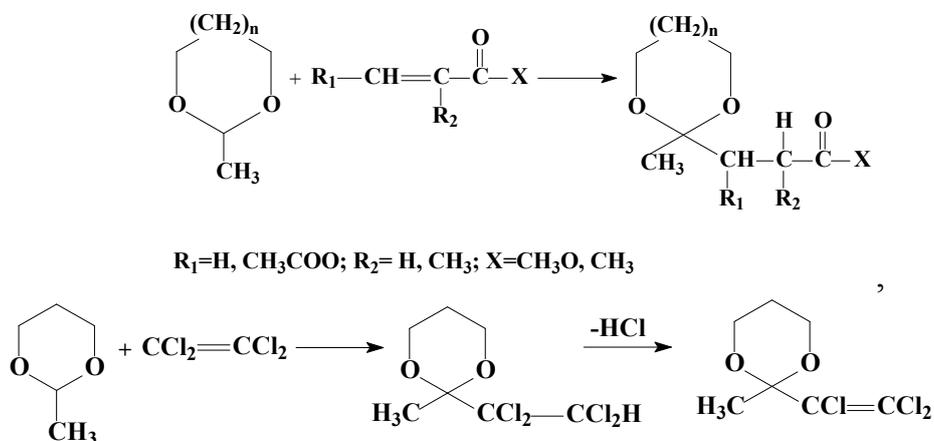
Низкотемпературные (20–40 °С) инициаторы позволяют генерировать стабильные в этих условиях циклические радикалы, и основными аддуктами являются 2,2-дизамещенные 1,3-диоксациклоалканы:



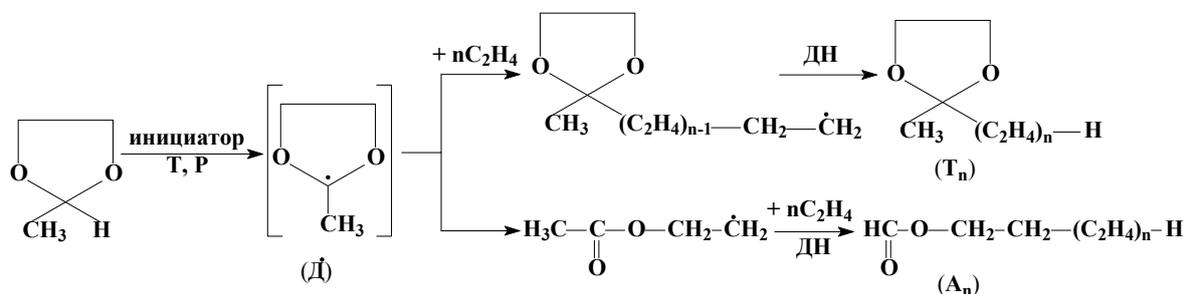
Фотохимическое инициирование в среде сенсбилизатора (ацетон, метилэтилкетон и др.) сопровождается рекомбинацией циклических радикалов и их присоединением по карбонильной группе, что приводит к соответствующим продуктам, труднодоступным другими способами:



К двойным связям с пониженной электронной плотностью циклические нуклеофильные диалкоксиалкильные радикалы присоединяются на порядок активнее, что позволяет синтезировать соответствующие кетоны, сложные эфиры, полихлоралканы и др.:



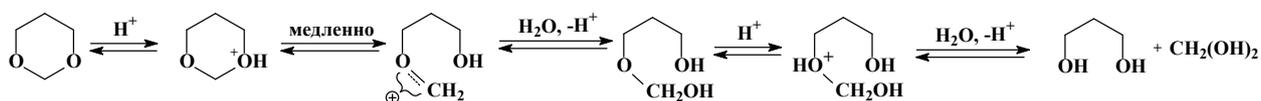
Самостоятельным разделом гомолитического присоединения является теломеризация низших олефинов, в первую очередь, этилена. Первые работы по радикальной теломеризации этилена 1,3-диоксациклоалканами были выполнены В.П. Наяновым, которым найден удобный способ получения смеси изомерных ацеталей и сложных эфиров:



Тип инициатора, мольное соотношение реагентов и температура существенно влияют на соотношение линейных и циклических теломеров. При этом более 90% теломерных молекул содержат 2 – 8 этиленовых звеньев.

Гетеролитические превращения

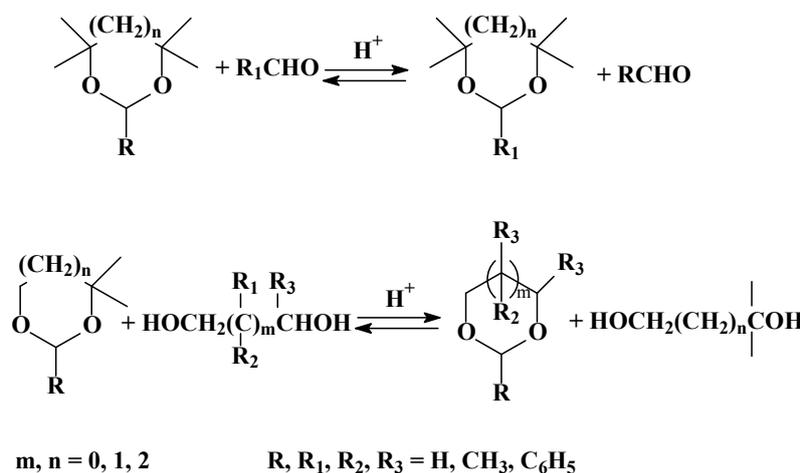
Большой вклад в изучение гетеролитических превращений внесли Е.А. Кантор, Н.Е. Максимова, О.Б. Чалова, Р.С. Мусавиров, Н.А. Романов, И.М. Брудник. Обоснован общий стадийный механизм гидролиза 1,3-диоксациклоалканов, лимитирующей стадией которого является расщепление цикла по $O_{(1)}-C_{(2)}$ или $O_{(3)}-C_{(2)}$ связям:



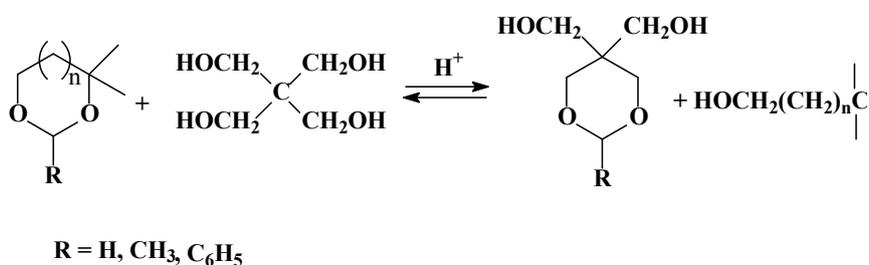
Полученные результаты легли в основу улучшенных методов расщепления 1,3-диоксациклоалканов под действием нуклеофильных реагентов (алкоголиз, тиолиз, фенолиз, аминализ, ацидолиз, эфирилиз и др.).

В работах Д.Л. Рахманкулова и Е.А. Кантора с сотр. было установлено, что тип и природа кислотного катализатора (H_2S , n -ТСК, КУ-2 и др.) качественно не влияют на ход реакции и, соответственно, выбор катализатора определяется в зависимости от строения субстрата и условий расщепления.

Впервые была осуществлена замена альдегидного и диольного компонента без промежуточного выделения соответствующих карбонильных соединений и гликолей:

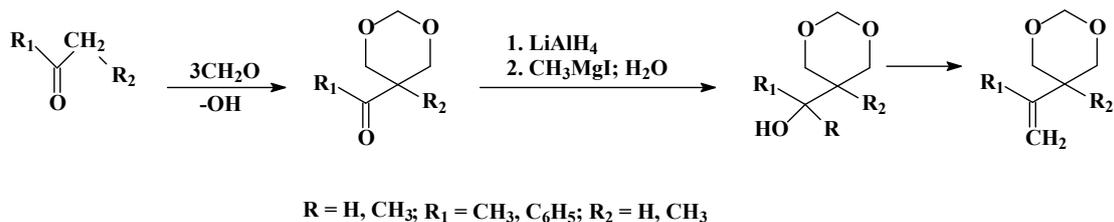


С высоким выходом были синтезированы 5,5-ди(оксиметил)-1,3-диоксаны, которые не удалось получить прямой конденсацией пентаэритрита с карбонильными соединениями:



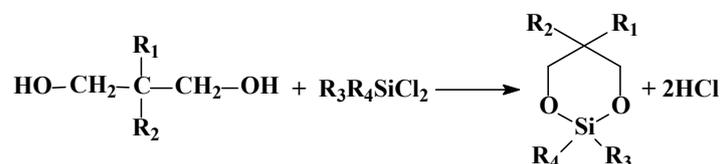
В дополнении к 1,3-диоксацикланам данный подход был распространен на широкий круг оксатио- и оксаазоструктур, что позволило синтезировать высокоэффективные ингибиторы коррозии и реагенты, подавляющие жизнедеятельность сульфатовосстанавливающих бактерий.

Характерной особенностью 1,3-диоксанов, содержащих заместители в 4, 5 и 6 положениях цикла, является высокая устойчивость в нейтральных и щелочных средах. Исходя из этого, Д.Л. Рахманкулов, С.С. Злотский и Е.Т. Лесникова осуществили конденсацию алкил(арил)кетонов с формальдегидом в щелочной среде и выделили ряд 5-ацил-1,3-диоксанов, которые легко восстанавливались в 5-оксиалкил-1,3-диоксаны. Установлено, что при использовании алюмогидрида лития образуются вторичные спирты, а при применении реактива Гриньяра – третичные. В результате дегидратации гетеролитических спиртов получены 1,3-диоксаны, содержащие двойную связь:

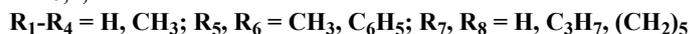
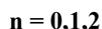
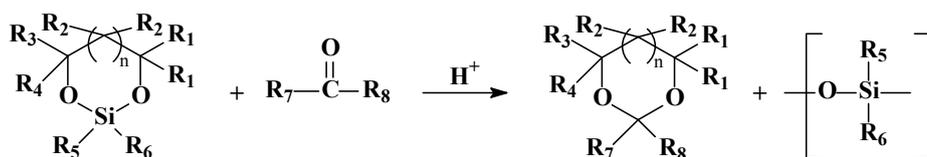


Установлено, что 5-ацил-1,3-диоксаны являются эффективными экстрагентами серебра при флотации серебряных руд.

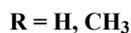
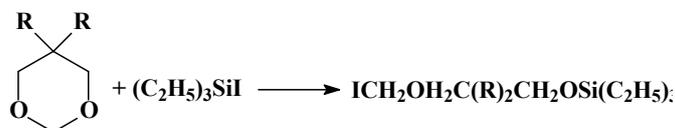
Самостоятельное направление в школе Д.Л. Рахманкулова получила химия кремниевых аналогов циклических ацеталей. Е.А. Кантор, Р.С. Мусавиров и др. синтезировали с высоким выходом ряд замещенных 1,3-диокса-2-силациклоалканов:



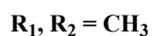
Описано взаимодействие 1,3-диокса-2-силациклоалканов с альдегидами и кетонами, приводящее к циклическим ацеталям, труднодоступным иными методами:



Доказано, что реакции галогенсиланов с ацетальми протекают по двум основным направлениям: с образованием сложного эфира или карбонильного соединения. Реакции 1,3-диоксациклоалканов с иодтриалкилсиланом приводят к иодэфирам:



Обнаружено, что хлорсиланы в отличие от иодсиланов расщепляют в ацетальх не только связи С–О, но и связи между С₍₂₎-атом цикла и атомом углерода заместителя, что приводит к образованию эфиров карбоновых кислот:

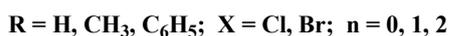
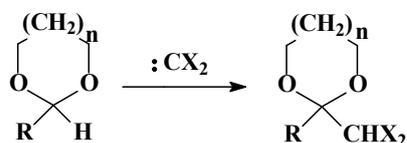


Жидкофазные кислотнo-катализируемые превращения 1,3-диоксациклоалканов представляют большой интерес для малостадийного высокоселективного синтеза мономеров, растворителей, пластификаторов, ингибиторов коррозии и лекарственных препаратов.

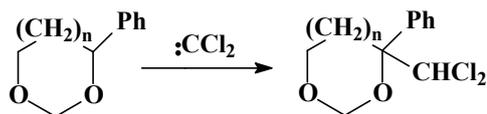
В 1990-х гг. в научной школе Д.Л. Рахманкулова проводились исследования по изучению влияния микроволнового излучения (МВИ, 2450 МГц) на химические превращения. В результате экспериментов по изучению реакции Принса (получение 4-фенил- и 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана и др.) под действием МВИ было установлено, что продукты реакций идентичны независимо от способа нагрева, однако использование микроволн позволяло в 2 и более раз сократить время реакций. Аналогичный эффект был обнаружен в реакциях получения и превращения N- и S-содержащих гетероциклов, в которых растворитель либо реагенты активно поглощают МВИ.

Реакции циклических ацеталей и их гетероаналогов с карбенами различного строения

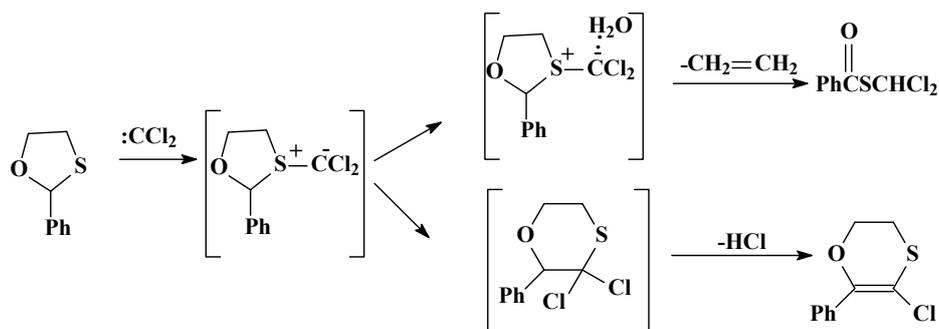
Систематическое исследование превращений 1,3-дигетероциклоалканов под действием карбенов в научной школе выполнено С.С. Злотским, В.В. Зориным, О.Г. Сафиевым с сотр. Первые работы по взаимодействию циклических ацеталей с дихлоркарбенами показали, что триплетные частицы $:CX_2$ селективно внедряются по C^2 -H-связям с образованием соответствующих 2-дигалогенметилпроизводных с выходом 60 – 90 %:



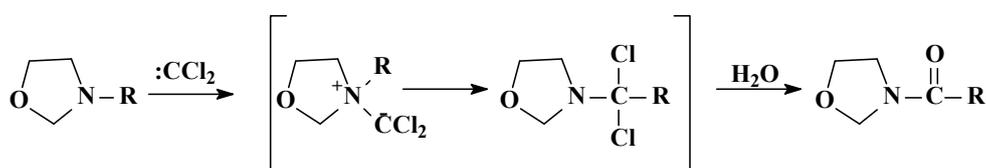
Скорость реакции определяется в первую очередь типом заместителя R, галогена X и незначительно зависит от размера цикла. Лучшие результаты были получены при дихлоркарбенировании ацеталей ароматических альдегидов, содержащих электронно-донорные группы. Арильные группы в 4-м положении цикла активируют C^4 -H-связи, и основными продуктами являются соответствующие 4-арил-4-дигалогенметил-1,3-диоксацикланы:



В случае серусодержащих аналогов циклических ацеталей – 1,3-оксатиланов – дихлоркарбенирование протекает значительно сложнее. На первой стадии образуются илиды, распад которых в зависимости от среды приводит к тиоэфирам либо замещенным 1,4-оксатиоциклогексенам:



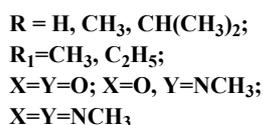
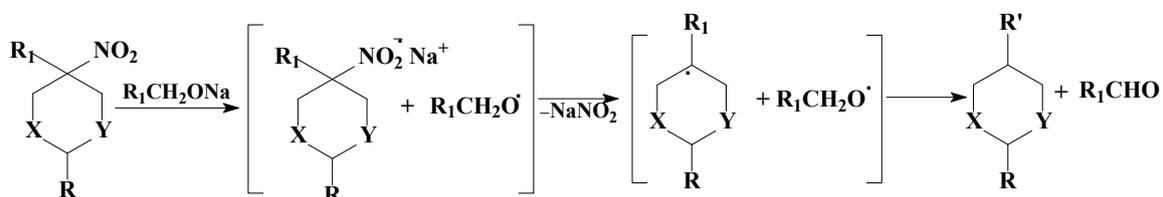
N-алкил-1,3-оксазолидины с дихлоркарбенами также реагируют через стадию образования илидов, и основными продуктами в водной среде являются N-ацил-1,3-оксазолидины:



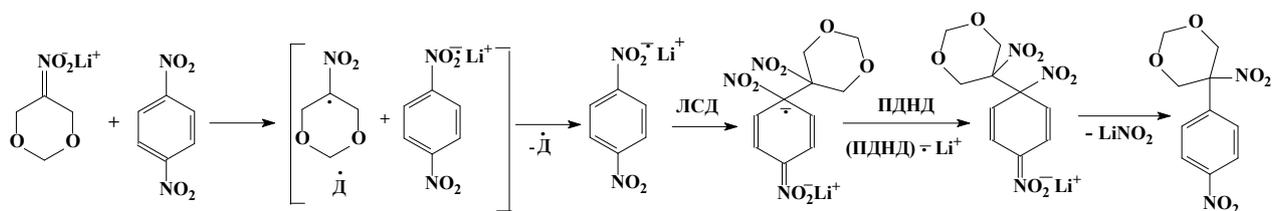
Ион-радикальные превращения

Вопросы ион-радикального взаимодействия в научной школе Д.Л. Рахманкулова под руководством В.В. Зорина изучали Ю.В. Зелечонок, Д.М. Куковицкий, И.Т. Кириллов, А.Г. Галеева и др. На основе 2-замещенных-5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов были получены соответствующие анион-радикалы, осуществлены их превращения. Также углеродцентрированные радикалы с высокой нуклеофильностью использовались в алкилировании протонированных ароматических оснований, которое протекает через промежуточную стадию соответствующих катион-радикалов.

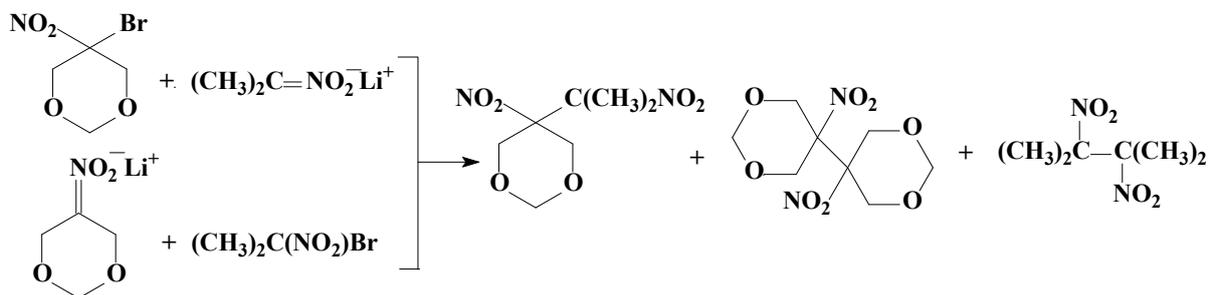
В качестве нуклеофильного агента использовались соли щелочных металлов 5-нитро-1,3-дигетероциклоалканов и некоторые нитроалканы. При использовании алколюлятов низших спиртов в качестве восстанавливающих агентов получены 5-алкил-1,3-дигетероциклоалканы с высокими выходами:



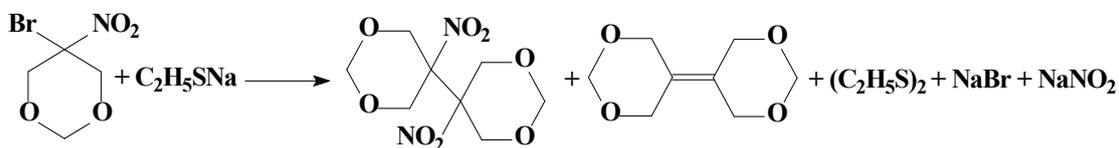
Реакция литиевых солей 5-нитро-2R-1,3-диоксанов с *n*-динитробензолом в ДМСО при 20 °С в атмосфере аргона приводит к получению 5-нитро-5-(*n*-нитрофенил)-1,3-диоксана с выходом 86%:



Установлено, что в результате реакции 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с литиевой солью 2-нитропропана образуются 5-нитро-5-(2-нитропропил-2-)-1,3-диоксан (выход 80 %), бициклический динитродиоксан и 2,3-диметил-2,3-динитропропан. Аналогично протекает взаимодействие литиевой соли 5-нитро-1,3-диоксана с 2-бром-2-нитропропаном:



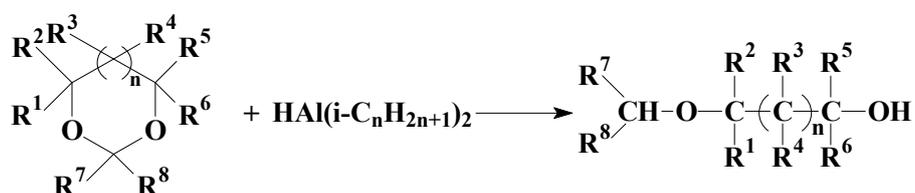
Предложен метод получения димерных диоксанов с двойной связью между циклами взаимодействием 5-бром-5-нитро-1,3-диоксана с этилмеркаптидом натрия:



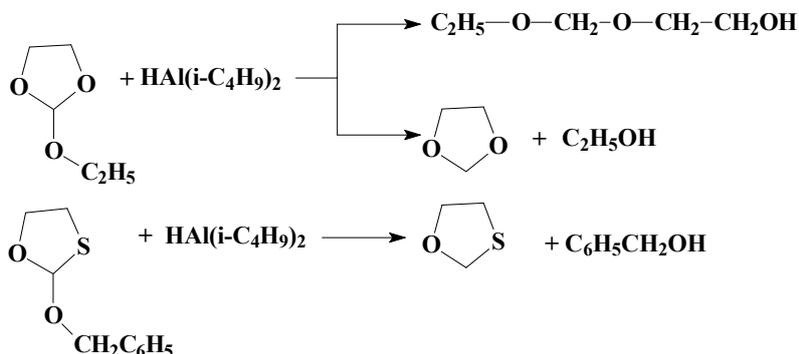
Реакции циклических ацеталей с элементарными соединениями

Исследования по изучению превращений замещенных 1,3-диоксациклоалканов и их гетероаналогов с Al-, Mg-, Si-органическими соединениями проводились Д.Л. Рахманкуловым и его учениками С.С. Злотским, Е.А. Кантором с сотр. в 1985 – 2005 гг.

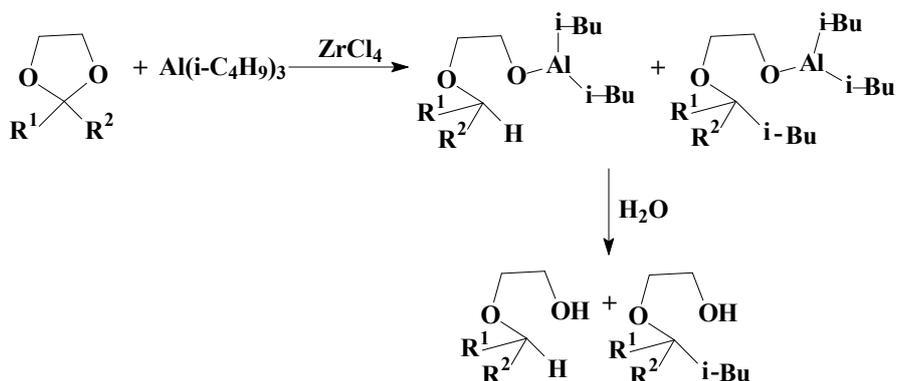
В результате исследований было установлено, что диалкилалюминийгидриды с высоким выходом (70 – 90 %) восстанавливают циклические ацетали и кетали до соответствующих моноэфиров гликолей:



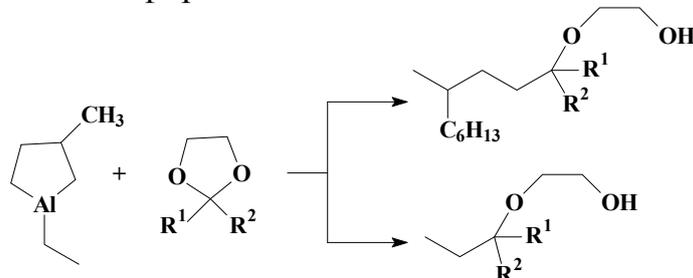
При сравнении действия диизобутилалюминийгидрида на ортоформиаты и их сернистые аналоги найдено, что алюминийорганические соединения реагируют по связям С–О активнее, чем по связям С–S:



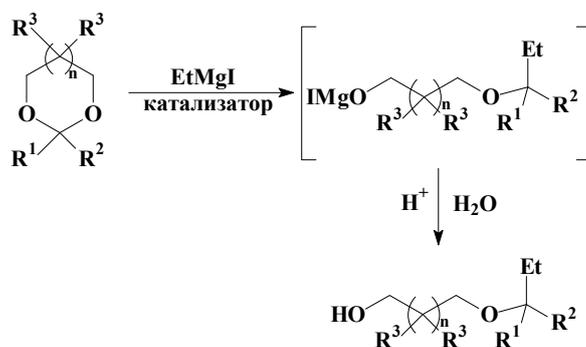
С.С. Злотский и О.С. Вострикова с сотр. подробно изучили реакции циклических ацеталей с триалкилаланами. Установлено, что соединения ряда переходных металлов, в частности соли циркония, успешно катализируют расщепление циклических ацеталей триизобутилалюминием. В зависимости от числа и строения заместителей во втором положении гетероцикла реакция протекает как гидрирование или алкилирование:



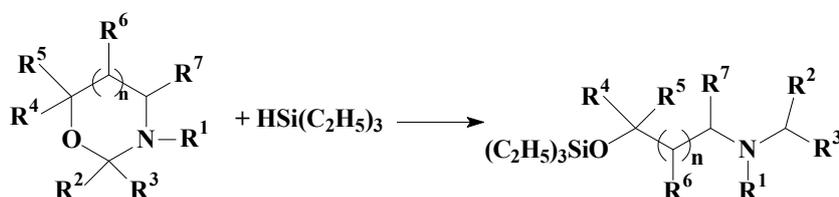
При замене триалкилаланов на алюмоциклопентаны были получены ранее не описанные моноэфиры гликолей с выходами 40 – 60 %:



Е.А. Кантором с сотр. установлено, что взаимодействие циклических ацеталей с растворами магнийорганических соединений приводит к расщеплению связи С–О и после гидролиза – к соответствующим моноэфирам диолов:



При взаимодействии азотосодержащих гетероаналогов циклических ацеталей с триэтилсиланом основными продуктами являются 1-триэтилсилокси-(n+2)-(N,N-диалкиламино)алканы:



В результате изучения реакций циклоалканов с металлоорганическими соединениями были найдены новые способы синтеза моноэфиров, гликолей и их аналогов. В Таблице 6 приведены количественные результаты деятельности научной школы во главе с Д.Л. Рахманкуловым.

Таблица 6 – Труды научной школы в период 1970 – 2008 гг.

Научные труды	Количество
Монографии	64
Научные статьи	920
Авторские свидетельства и патенты	427
Диссертации на соискание ученой степени кандидата наук	132
Диссертации на соискание ученой степени доктора наук	18

Далее отражены основные направления прикладных исследований, выполненных в научной школе Д.Л. Рахманкулова, рассмотрены работы по получению реагентов для нефтедобычи, флотации углей, ингибиторов коррозии, гербицидов.

Применение циклических ацеталей и их гетероаналогов в качестве добавок-присадок к водным составам для обработки (промывки) призабойных зон с целью разрушения гипсо-углеводородных отложений было изучено Д.Л. Рахманкуловым совместно со специалистами в области добычи нефти В.И. Мархасиным, Б.Н. Мастобаевым, С.Г. Конесевым и др. Все полученные результаты были подтверждены авторскими свидетельствами и патентами.

Д.Л. Рахманкулов, В.И. Мархасин, У.Б. Имашев и др. нашли, что растворитель для очистки призабойной зоны терригенных пластов в газовых скважинах, который представлял собой водный раствор 4,4-диметил-1,3-диоксана (ДМД), способен эффективно удалять фильтрат глинистого раствора.

Д.Л. Рахманкулов и О.С. Пешкин показали, что водные композиции, содержащие ДМД, хорошо растворяют и удерживают в объеме в виде микроэмульсий частицы смол и асфальтенов. Это позволило повысить коэффициент извлечения нефти в 1,5 – 2 раза для терригенных и карбонатных коллекторов.

Был предложен состав удаления АСПО, основными компонентами которого являлись диацетат этиленгликоля, диэтилформаль и 1,3-диоксолан. При его применении достигалась степень растворения АСПО более 85 %, тогда как в этих условиях смесь керосина и CCl_4 обеспечивала степень растворения лишь на 50 %.

Д.Л. Рахманкуловым и В.Р. Рахматуллиным совместно с С.Г. Конесевым была доказана эффективность использования 4-фенил-1,3-диоксана (ФД) в качестве добавки в буровые растворы для промывки скважин в условиях сероводородной коррозии. Было установлено, что при использовании ФД по сравнению с известными присадками скорость разрушения стали в условиях сероводородной коррозии, снижалась в 2 – 2,5 раза.

Д.Л. Рахманкулов с сотр. нашли, что кубовый остаток промышленного производства ДМД, содержащий оксиметил-1,3-диоксаны, может успешно применяться в качестве стимулятора растворения гипсово-углеводородных отложений.

Исследованиям по разработке ингибиторов коррозии металлов посвящены работы Д.Е. Бугая, Л.З. Рольник, Е.А. Кантора, А.И. Габитова, В.Н. Зенцова, Г.Т. Терегуловой, А.В. Лаптева, А.В. Тюрина, М.В. Голубева, И.В. Голубевой, М.В. Ханченко, Ю.Н. Эйдемиллер Л.Е. Каштановой, И.В. Колобова, Р.Э. Хаердинова. В 1992 г. была создана Научно-исследовательская лаборатория фундаментальных исследований ингибиторов коррозии, которую возглавил д.т.н. Д.Е. Бугай.

Действующими веществами в составе разработанных ингибиторных композиций были соединения класса замещенных 1,3-диоксанов, 1,3-диоксоланов, 1,3-оксазинов, алкиламинов, имидазолинов, кетосульфидов, жирных кислот и др., синтез которых осуществляли на базе доступного сырья отечественных нефтехимических производств. Разработана технология получения ингибитора на основе 4-метил-4-фенил-1,3-диоксана с защитным эффектом 94 %. Создана серия ингибиторов коррозии нефтепромыслового оборудования «Реакор», эффективность которых была подтверждена испытаниями на месторождениях Башкирии. В присутствии ингибиторов на основе индивидуальных кетосульфидов (КСФ1–КСФ5) на поверхности стали формируются защитные пленки, надежно экранирующие ее от негативного воздействия коррозионной среды и стойкие в условиях механического напряжения металла.

Кроме ингибиторов коррозии и реагентов для нефтепромысловой химии в научной школе были разработаны способы получения реагентов для флотации углей, для флотации и экстракции благородных металлов (серебро, золото, платина) и трансурановых элементов. Исследование кремнийорганических производных 1,3-диоксанов показало, что 1,3-диокса-2-силациклогексаны обладают по сравнению с 1,3-диоксанами повышенной гидрофобизирующей способностью, а также повышенной флоотируемостью угольных частиц. Эффективным оказалось использование 1,3-диокса-2-силациклогексанов в виде добавок к используемым ранее реагентам. Найдено, что флотационную активность проявляют хлорзамещенные 1,3-диоксаны.

Результаты разработки бактерицидов, гербицидов, фунгицидов и регуляторов роста растений на базе циклических ацеталей и их производных представлены в работах А.Г. Галеевой, Р.Р. Бикбулатова, И.А. Борисовой, Л.Б. Газизовой, Г.А. Мельницкого, А.А. Вильданова. Полученные реагенты и композиции защищены авторскими свидетельствами и патентами (Таблица 7).

Таблица 7 – Авторские свидетельства и патенты научной школы по прикладным направлениям в 1970 – 2008 гг.

Область применения	Авторских свидетельств, патентов
Защита от коррозии	22
Флотация угля и руды	20
Пластификаторы и стабилизаторы	19
Растворители и компоненты ЛКМ	15
Реагенты для увеличения нефтеотдачи	11
Реагенты для удаления АСПО	11
Бактерициды для подавления СВБ	7
Гербициды и регуляторы роста растений	7
Присадки к топливам	5

Таким образом, среди итогов профессиональной деятельности акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова в 1970 – 2008 гг. можно выделить:

- фундаментальные исследования, выполненные в созданной им научной школе по химии и технологии циклических и линейных ацеталей и их гетероаналогов;

- прикладные исследования, направленные на создание химических реактивов, реагентов и малотоннажных продуктов для различных отраслей экономики страны;

- руководство научно-исследовательской работой Уфимского нефтяного института;

- создание студенческого научно-исследовательского института (СНИИ);

- создание НИИТОС, НИИ «Реактив», ряда отраслевых лабораторий;

- создание и координация деятельности КНТП «Реактив»;

- организация Башкирского химического журнала и издательства научно-технической литературы «Реактив»;
- создание Академии наук Республики Башкортостан;
- формирование в УГНТУ нового научного направления в области истории науки и техники.

С 2009 г. по настоящее время направления научной школы Д.Л. Рахманкулова в области химии замещенных циклических ацеталей и их гетероаналогов продолжают успешно развиваться.

Нами предложено использование в качестве катализатора для получения замещенных 1,3-диоксоланов цеолита H-Beta, который дешевле применявшихся ранее катализаторов (катионит КУ-2 и ТЭБАХ). Выход продуктов составляет выше 90 %, реакция полимеризации отсутствует.

В кооперации с проф. Э.Г. Теляшевым впервые осуществлено получение циклических ацеталей в сверхкритических условиях при температуре 390 °С и давлении 300 атм. Выход продуктов по данному способу достигает более 70 % (в прототипе не более 60 %). Дополнительным преимуществом предлагаемого способа является осуществление синтеза целевых продуктов в соответствии с принципами зеленой химии (отсутствие в синтезе вредных растворителей, катализаторов, серной кислоты).

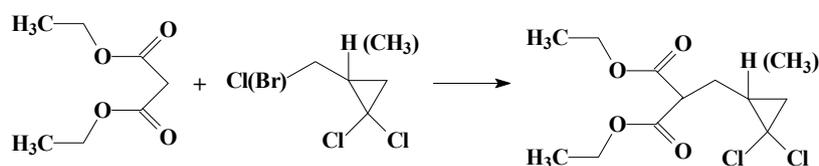
Разработан способ последовательного присоединения и внедрения дихлоркарбена в молекулы замещенных диоксациклоалканов, отличающийся от ранее описанных низким количеством образующихся побочных продуктов, высоким выходом целевого продукта (более 85 %) и сокращением времени реакции с 15 до 5 – 10 часов.

Усовершенствован процесс получения 5-(хлорметил)-5-(алкоксиметил)-1,3-диоксанов путем замены катализатора однохлористой меди на катамин АБ. Алкилирование 5,5-бис(хлорметил)-1,3-диоксана алифатическими спиртами проводили в щелочной среде в течение 4 часов, при температуре 70 °С. Ранее данный синтез протекал за 18 ч при 190 °С. По данному способу удалось увеличить выход продуктов до 93%, что обеспечило широкое использование полученных соединений в качестве ингибиторов коррозии, пластификаторов, ПАВ, лекарственных и биологически активных препаратов.

Использование МВИ при получении 1,4-диоксанкарбоксилатов позволило значительно сократить время реакции (0,5–1,5 ч), увеличить выход продуктов (70–95 %) по сравнению с прототипом (45%) и уменьшить количество побочных продуктов.

Продолжая работы Д.Л. Рахманкулова по получению 1,3-диоксациклоанов из оксиранов, был предложен способ синтеза замещенных 1,3-диоксоланов из 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксиранов и формальдегида в среде 1,4-диоксана. Данный способ отличается от ранее применяемого увеличением выхода целевого продукта до 90–95 % и использованием более доступного катализатора по сравнению с катамином АБ. Дополнительным преимуществом данного способа является возможность получения из изопрена 4-(*гем*-дихлор-1-метилциклопропил)-1,3-диоксолана по сравнению с прототипом, где его образование через эпоксицирование изопрена крайне затруднительно.

Для получения полифункциональных карбо- и гетероциклических продуктов широко используются соединения, содержащие циклопропановый фрагмент. Нами было проведено алкилирование диэтилмалоната 2-хлорметил- и 2-метил-2-хлорметил-*гем*-дихлорциклопропанами:

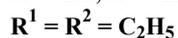
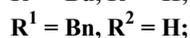
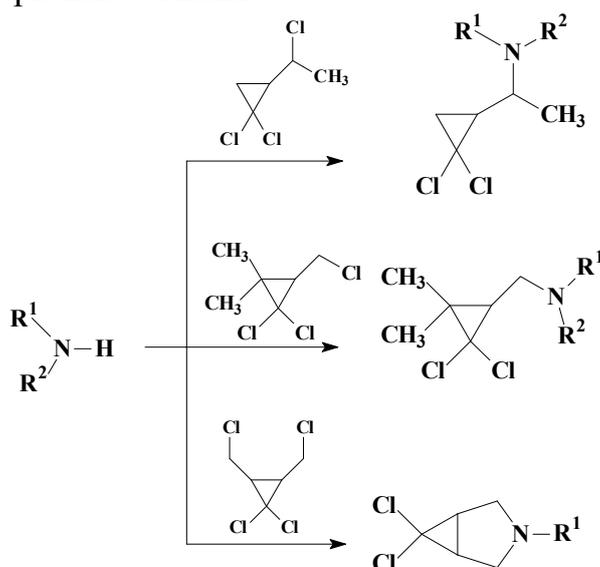


Использование МВИ позволило сократить время реакции в 1,5 раза. Применение бромидов привело к увеличению выхода продуктов и значительному сокращению продолжительности реакции.

С целью получения *цис*-2,3-диалкоксиметил-1,1-дихлорциклопропанов, применяющихся как высокотемпературные растворители и компоненты лакокрасочных материалов, было впервые осуществлено дихлоркарбенирование (2*Z*)-1,4-диалкоксибутена-2 при температуре 30 °С в течение 5 ч (в прототипе 12 ч).

Для получения метилен-*гем*-диарилоксициклопропанов, исключающих образование замещенных фенолов, содержащих в своем составе *гем*-дихлорциклопропильный заместитель, впервые предложено использовать МВИ. При этом время реакции сократилось с 5 часов до 40 минут, выход продуктов составил более 96 %.

Изучено взаимодействие замещенных *гем*-дихлорциклопропанов с первичными и вторичными аминами. Установлено, что при взаимодействии 2-хлорэтил-*гем*-дихлорциклопропана и 2,2-диметил-3-хлорметил-*гем*-дихлорциклопропана с бутиламином с выходом более 90 % образуются соответствующие вторичные амины:



Использование МВИ позволило сократить время реакции с 12 до 1 ч.

Проведено N-алкилирование вторичных аминов *цис*-2,3-дихлорметил-*гем*-дихлорциклопропаном в течение 8 часов при температуре 75 °С. Данный способ позволил достичь выхода хлоридов бициклических аминов более 85% при понижении температуры синтеза и сокращении времени реакции.

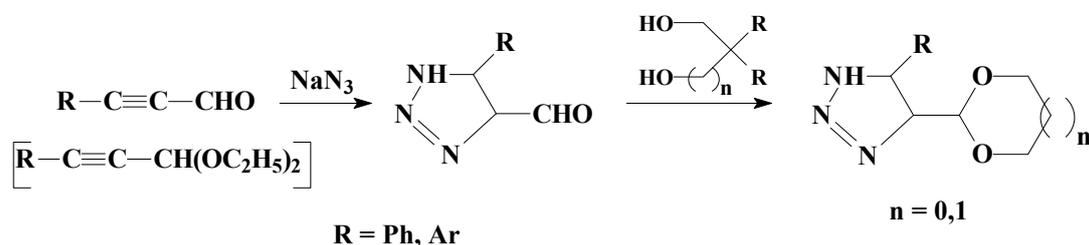
Для увеличения выхода замещенных циклопропилкарбоновых кислот впервые предложено использовать окисление олефинов циклопропанового ряда озоном при температуре минус 50 °С. Данный способ позволил достигнуть выхода циклопропилкарбоновых кислот 95% по сравнению с прототипом, где выход достигал 78%. Дополнительным преимуществом способа являлось высокая селективность процесса окисления – 90% по сравнению с прототипом (60%), а также химическая чистота получаемой кислоты и отсутствие побочных продуктов.

Совместно с д.х.н. Г.З. Раскильдиной, на основе синтезированного ранее соискателем прототипа, были получены спиро-*гем*-дихлорциклопропилмалонаты, являющиеся основой для получения *гем*-дихлорциклопропанбарбитуратов. Продукты получали дихлоркарбенированием диэтилмалонатов с хлороформом в щелочной среде. Синтез протекал в течение 5 ч при 30 °С.

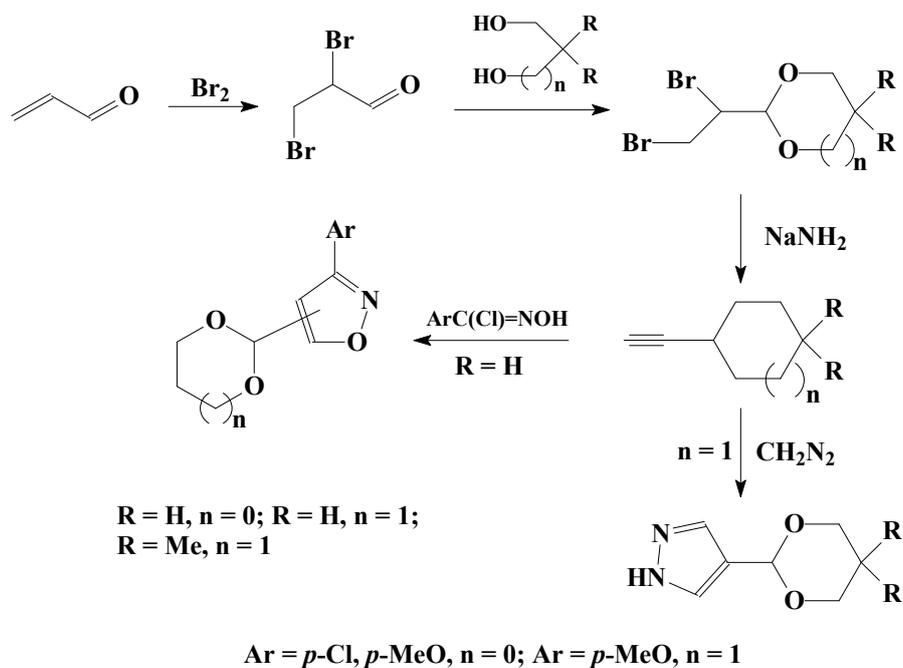
На основе анализа ранее полученных методов синтеза замещенных 1,3-диоксациклоалканов был разработан способ получения 2-[(аллилокси)метил]-6-метил-1,4-диоксана, отличающийся от прототипа увеличением выхода целевого продукта и низкой температурой процесса.

Ряд докторов наук в 2000–2020 гг. успешно выполняли самостоятельные исследования, развивая основы, заложенные в научной школе проф. Д.Л. Рахманкулова.

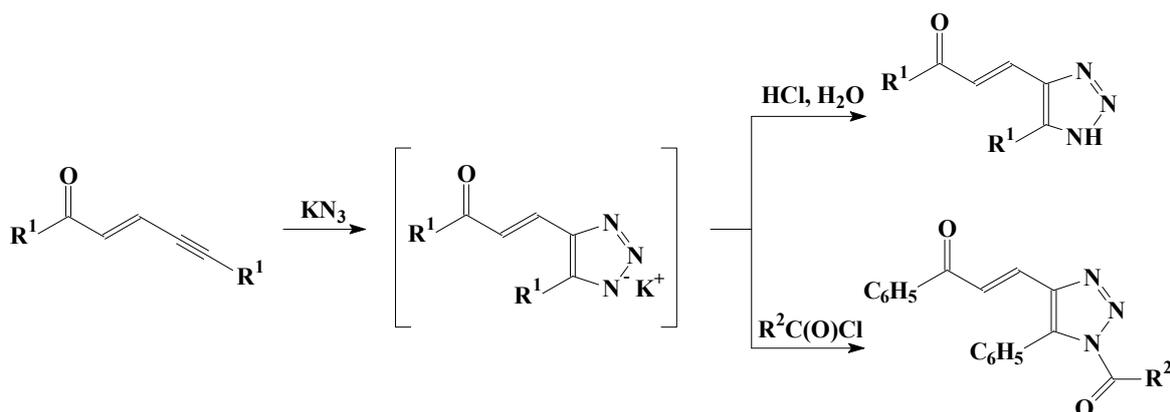
Член-корр. АН РБ С.С. Злотский совместно с д.х.н. А.А. Головановым (Тольятинский государственный университет) изучали химию полифункциональных алкинов, диенов, карбо- и гетероциклов. На базе альдегидов ацетиленового ряда и их линейных ацеталей были получены полифункциональные гетероциклы:



Был разработан метод синтеза производных пропаргилового альдегида из доступного акролеина:



Исходя из кетонов ацетиленового ряда, были получены биологически активные замещенные триарилы:



Коллективом исследователей во главе с чл.-корр. АН РБ В.В. Зориним разработаны методы синтеза биологически активных соединений. Предложены методы по созданию низкомолекулярных биорегуляторов и их предшественников; осуществлен синтез стереохимически чистых функционально замещенных винилхлоридов, а также синтез стереохимически чистых γ -непредельных сложных эфиров, кислот, спиртов и кетонов.

Под руководством проф. Е.А. Кантора (Т.Д. Хлебникова, Е.И. Мельницкая, Е.Г. Мазитова, Р.Г. Нигматуллина, А.П. Никитина, Е.Л. Артемьева, К.Г. Кичатова, С.А. Кирлан и др.) были выполнены научные исследования по получению и изучению биологической активности азотсодержащих и фурилзамещенных 1,3-дигетероциклоалканов и их ациклических производных. Изучен состав органических загрязнений природных вод техногенных мегаполисов, разработаны методы их определения с целью улучшения качества подготовки питьевой воды (М.Ю. Вожаева, И.А.

Мельницкий). Особое внимание уделено совершенствованию методов определения в воде ограниченно-летучих органических соединений, в число которых входят вещества, попадающие в природную воду в результате деятельности промышленных химических и нефтехимических предприятий. Разработана система экологического мониторинга качества природных вод.

Под руководством академика АН РБ У.Б. Имашева был осуществлен цикл исследований по стабилизации дизельного топлива (ДТ). Данный цикл включал в себя работы по термоокислительной стабильности дизельных топлив и их окислению. Было установлено, что интенсивное окисление ДТ связано с ускоренным распадом образующихся гидропероксидов на радикалы в присутствии соединений переходных металлов. В результате взаимодействия гидропероксидов и соединений металлов образуются комплексы.

В 1980 – 2000 гг. была осуществлена работа (Э.М. Курамшин, О.Б. Зворыгина) по поиску новых катализаторов разложения гидропероксидакумола до ацетона и фенола. В качестве катализатора было предложено использовать О-фенил-S-пропилтиокарбонат:



Таким образом, научная школа акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова продолжает развиваться, привлекая молодых ученых к решению актуальных для науки и экономики страны задач.

Во **второй главе** обобщены результаты научной деятельности кафедры «Технология нефти и газа» в 1970 – 2000 г. Рассмотрена история развития кафедры с 1947 г. по настоящее время. Определены основные направления научно-исследовательской деятельности кафедры. Проанализированы достижения, полученные ведущими учеными кафедры: Б.К. Марушкиным, М.Е. Левинтером, З.И. Сюняевым, Р.Н. Гимаевым, С.А. Ахметовым, А.Ф. Ахметовым и др. В Таблице 8 кратко охарактеризованы основные научно-технические направления исследований, выполненных на кафедре ТНГ в период 1950–2020 гг.

Большое внимание на кафедре придавалось развитию и совершенствованию гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии. Масштабные исследования по вопросам каталитических превращений углеводородов выполнены под руководством и непосредственном участии М.Е. Левинтера, М.А. Танатарова, а также А.Ф. Ахметова, Н.М. Шаймарданова, М.Н. Ахметшина, Р.А. Фасхутдинова и др.

Изучена (М.А. Танатаров) взаимосвязь образования целевого продукта и первичных коксовых отложений. На основе обобщения полученных данных были предложены и обоснованы четыре варианта образования коксовых отложений, различающиеся механизмом целевых реакций (Рисунок 1).

Таблица 8 – Научные школы кафедры «Технология нефти и газа»

Период	Руководитель	Научно-техническое направление / научная школа
1950-1954	Б.К. Марушкин	Проектирование и реконструкция ректификационных колонн НПЗ
1954-1962	М.Е. Левинтер	Реконструкция установок термического и каталитического крекинга, алкилирования бензола этиленом
1962-1970	З.И. Сюняев	Разработка технологий получения нефтяного кокса
1970-1980	Р.Н. Гимаев	Разработка технологий получения углеродных материалов
1980-1991	С.А. Ахметов	Разработка технологий углубленной переработки нефти
1991- по настоящее время	А.Ф. Ахметов	Разработка: – профилактических средств; – технологий получения автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов; – технологий производству моторных топлив с улучшенными экологическими характеристиками; – технологий получения игольчатого кокса – новых катализаторов для процессов нефтепереработки и нефтехимии; – промоторов воспламенения и других присадок к дизельным топливам.

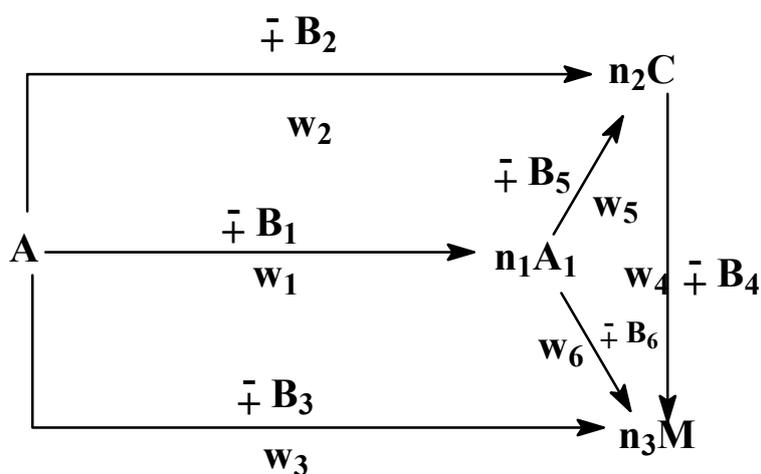


Рисунок 1 – Механизм образования коксовых отложений: A – сырье, C – целевой продукт, M – мономер уплотнения, A_1 – промежуточный продукт, B_i – компоненты, присоединяемые или отщепляемые на соответствующих стадиях, W_i – скорость реакции

Установлены два механизма образования кокса на алюмосиликатном катализаторе: перераспределительный и конденсационный, связанные с температурой крекинга (М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, совместно с проф. МНИ им. И.М. Губкина Г.М. Панченковым). Полученные результаты были использованы на Ново-Уфимском НПЗ для разработки быстрого метода оценки склонности углеводородов к коксообразованию. Для этих целей был сконструирован аппарат УНИ-3 (Рисунок 2).

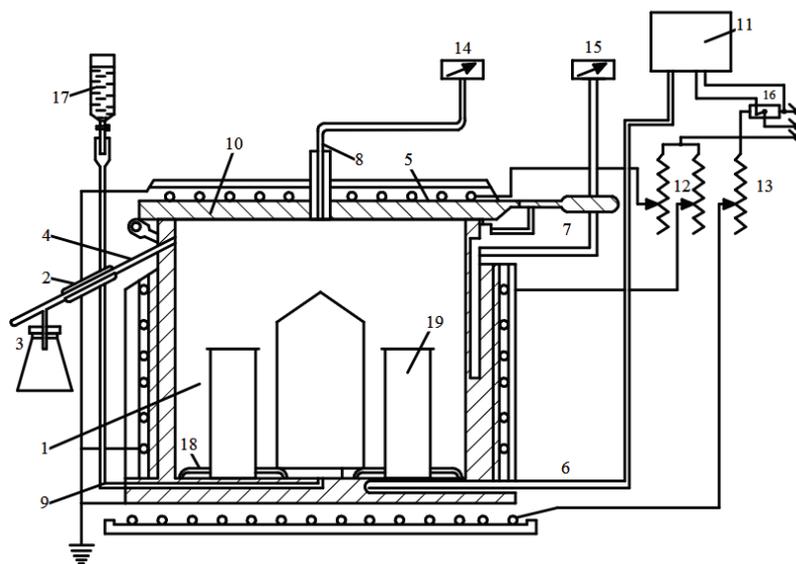


Рисунок 2 – Аппарат УНИ-3 для определения коксуемости нефтепродуктов:
 1 – реактор; 2 – конденсатор-холодильник; 3 – приемник; 4 – трубка для отвода газа в вытяжном шкафу; 5 – крышка с ручкой; 6, 7, 8 – отверстия для термовар; 9 – отверстие для подачи воды; 10 – секционные электрообогреватели; 11 – электронный регулирующий потенциометр; 12, 13 – реостаты; 14, 15 – милливольтметры; 17 – бюретка с дистиллированной водой; 18 – проволочная дужка, 19 – фарфоровые стаканчики (4 шт.) объемом 70 мл

Доказано, что выход кокса при крекинге насыщенных углеводородов пропорционален квадрату превращения (квадрату числа активных центров). При крекинге в присутствии олефинов выход кокса пропорционален превращению (числу активных центров).

Полученные результаты легли в основу разработанного эффективного процесса дегидрирования смеси метилциклопентана и циклогексана до метилциклопентадиена. Был предложен 3-стадийный процесс в отличие от применяемого ранее 6-стадийного.

На следующем этапе были изучены процессы повышения активности катализаторов и разработаны методы их промотирования и регенерации.

В 1970–2000 гг. под руководством проф. Ж.Ф. Галимова были проведены исследования, направленные на повышение эффективности применения гетерогенных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования углеводородов фракций C_3 – C_5 .

В 1985–1990 гг. было предложено заменить экструдированный фосфорнокислотный катализатор на таблетированный (ФКД-Т) с целью повышения механической прочности катализатора (Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов). Схема получения ФКД-Т представлена на Рисунке 3.

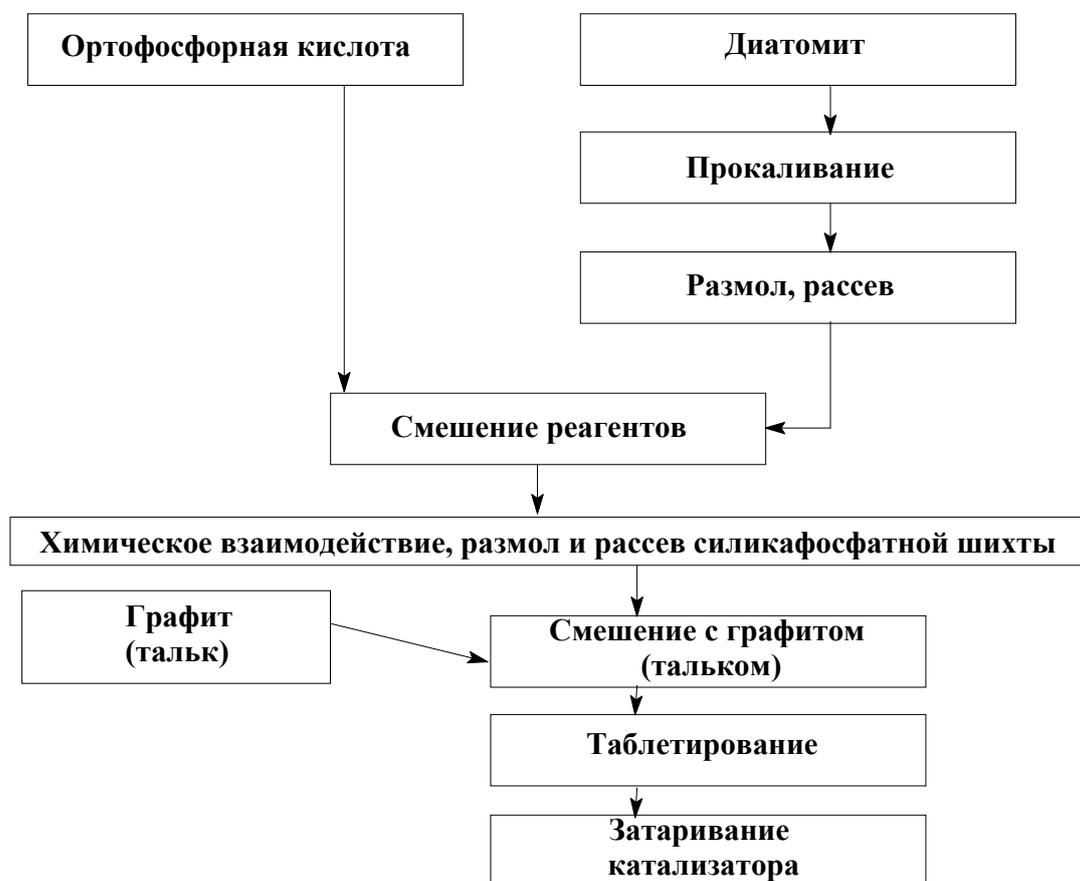


Рисунок 3 – Блок-схема непрерывной технологии производства ФКД-Т

Таблетированный катализатор значительно превосходил экструдированный по общей конверсии пропилена, которая возросла с 65 до 85 %. Каталитические свойства и механическая прочность ФКД-Т не снижались в течение всего срока службы.

В 1991 – 1995 гг. была разработана технология повторного применения части отработанного силикафосфатного катализатора при производстве свежего катализатора (М.Н. Рахимов). Гранулированный катализатор, содержащий 15 % отработанного материала, и по стабильности работы, и по активности не уступал свежему катализатору.

В 1996 – 1998 гг. были разработаны модифицированные катализаторы с повышенной термомеханической стабильностью (ВТС-1 и ВТС-2) (М.Н. Рахимов). Повышение эксплуатационных характеристик было достигнуто за счет увеличения доли негидролизующих силикафосфатов, в результате чего формировался жесткий каркас в структуре гранул катализатора, повышающий термомеханическую прочность и аквамеханическую стабильность катализатора.

Далее была проведена модификация катализатора ПФК/СФ и разработана схема производства катализатора с повышенной стабильностью против вымывания свободной кислоты «Полифосфорная кислота на силикагеле по усовершенствованной технологии» (ПФК-УТ).

При использовании МВИ был разработан катализатор, стабилизированный волновым воздействием (СВВ). Под действием микроволнового нагрева в катализаторе образовывался каркас из негидролизуемой части силикафосфатов за счет перехода в них гидролизуемой части. При этом из-за большого количества свободной кислоты активность катализатора не снижалась.

В начале 2000-х гг. Р.Р. Ширияздановым, А.Р. Давлетшиным, М.Н. Рахимовым и др. на основе модифицированных ультрастабильных цеолитов типа Y, кислотно-активированного монтмориллонита и ионных жидкостей разработаны новые катализаторы.

Одним из основных направлений исследований на кафедре ТНГ стало усовершенствование способов производства высокооктановых топлив. Под руководством М.А. Танатарова и А.Ф. Ахметова были проведены исследования по созданию рациональной технологии переработки продуктов риформинга широких бензиновых фракций с целью получения высокооктановых неэтилированных автомобильных бензинов типа АИ-93.

Для перевода бензола в нафтены был предложен новый комбинированный процесс риформинг–гидрирование–изомеризация (РИГИЗ) (Рисунок 4).

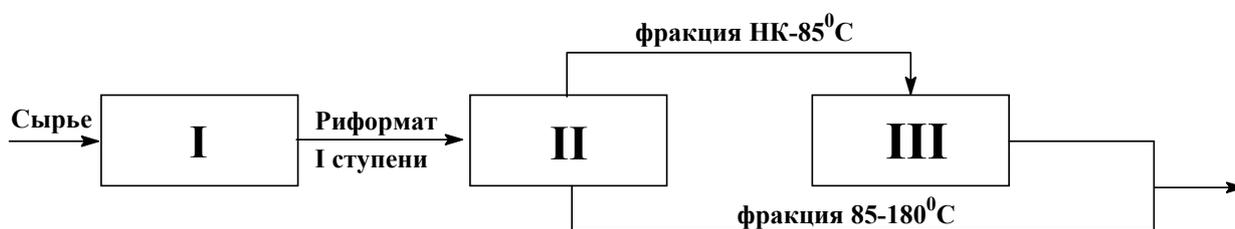


Рисунок 4 – Процесс риформинга с межступенчатим разделением риформата:

I – реактор установки риформинга; *II* – блок разделения риформата;

III – реактор гидроизомеризации

В последующем процессы РИГИЗ и селектоформинг были объединены с целью уменьшения содержания ароматических углеводородов и удаления парафинов нормального строения. В результате выход бензина составлял 73 %, а количество ароматических углеводородов сокращалось до 45 % мас.

В начале 1990-х гг. А.Ф. Ахметовым, А.И. Ворониным, Н.А. Батырбаевым и др. для повышения содержания нафтеновых углеводородов в бензиновых фракциях было предложено рециркулировать в исходное сырье процесса гидропереработки часть стабильного платформата (Рисунок 5).

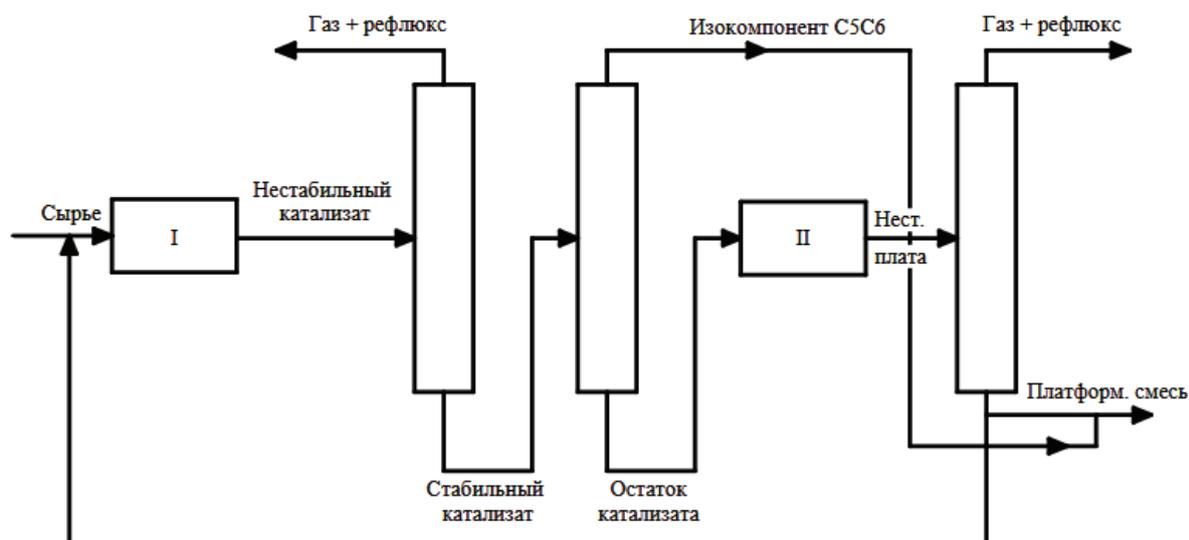


Рисунок 5 – Схема рециркуляции в исходное сырье процесса гидропереработки части стабильного платформата

Для снижения содержания ароматических углеводородов и увеличения октанового числа неароматической части бензина М.А. Танатаровым, Б.А. Энглином, А.Ф. Ахметовым и др. был разработан способ получения товарного бензина из смеси фракций н.к. -70 °С и 140 – 199 °С. Полученный бензин АИ-93 содержал в 1,5–2 раза меньше дорогостоящих алкилата и толуола, обладал высокой стабильностью, низкой коррозионной агрессивностью и незначительной склонностью к образованию паровых пробок.

Для уменьшения содержания ароматических углеводородов в авиационных топливах была разработана композиция, которая удовлетворяла всем эксплуатационным требованиям. Она состояла из следующих компонентов: 61% мас. – фракция н.к.-140 °С; 30% мас. – алкилат; 9% мас. – фракция н.к.-85 °С. Остаточную фракцию (140°С-к.к.) было предложено использовать в качестве растворителя для лакокрасочной промышленности.

В 1985–1990 гг. была создана двухстадийная технология получения авиационного бензина Б-91/115 на базе катализаторов риформинга жесткого режима.

В 2010–2014 гг. была разработана технология получения реактивных топлив путем гидрирования бессернистых концентратов бициклических ароматических углеводородов до нафтеновых углеводородов, обладающих высокой плотностью, высокой теплотой сгорания и низкой температурой кристаллизации.

Конечным результатом работ по реактивному топливу Т-6 стало создание технологической схемы его получения (Рисунок 6).

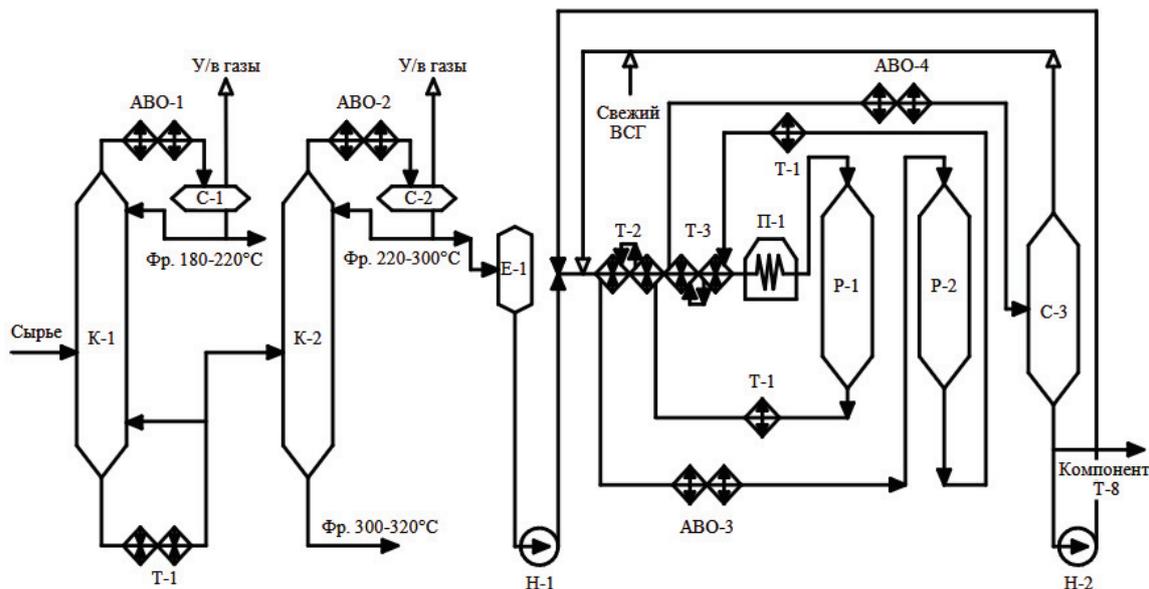


Рисунок 6 – Технологическая схема гидрирования концентрата ароматических углеводородов

«Коксовое» направление на кафедре ТНГ развивали М.Е. Левинтер, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов, М.М. Ахметов, Ю.М. Абызгильдин, И.Р. Кузеев, Г.Г. Валявин, В.П. Запорин, их ученики и сотрудники.

Результатом проведенных в 1960–1980-е гг. исследований явилось создание теоретических основ и технологий получения нефтяного кокса, оптимизации работы и интенсификации процесса замедленного коксования, разработка технологий обессеривания и прокаливания нефтяных коксов в многоступенчатых аппаратах с кипящим слоем. Полученные данные о влиянии на качество кокса содержащихся в исходном сырье асфальтенов, сернистых соединений и зольных компонентов позволили решить задачу замены в промышленных процессах высокотоксичного каменноугольного пека менее токсичным нефтяным.

Разработан способ получения высококачественных электродных и анодных коксов из нефтяного сернистого сырья. Данный способ позволил получить кокс с заданным содержанием серы, повысить выход кокса, уменьшить энергозатраты, увеличить межремонтный пробег установки.

Разработан способ (Г.Г. Валявин, В.П. Запорин) получения нефтяной спекающей добавки (НСД), которая в смеси с угольной шихтой при нагревании без доступа воздуха повышала спекаемость угольной шихты и, соответственно, качество металлургического кокса

В 2000–2020 гг. разработаны технические и технологические решения, позволяющие оптимизировать процесс коксования и получать высококачественный игольчатый кокс. Технология получения этого востребованного продукта внедрена на Омском НПЗ.

В 2008 г. УЗК на Ново-Уфимском НПЗ была реконструирована и полностью автоматизирована. Проект был разработан институтом «Башгипронефтехим» по лицензии УГНТУ. Производительность УЗК после модернизации была увеличена до 1,2 млн т/год.

В 2003 г. И.Р. Хайрудиновым, Ф.М. Султановым, Э.Г. Теляшевым и др. был предложен способ получения кокса из каменноугольной смолы, в соответствии с которым фракцию 80–230 °С предварительно отделяли перегонкой, затем остаток подвергали экстракции смесью уайт-спирита и сольвента. Полученный рафинат использовали в качестве каменноугольного пека, а растворители возвращали обратно в цикл. Данный способ обеспечил четкое разделение растворителя и экстракта, чем соответственно увеличились чистота и выход продукта.

УГНТУ совместно с ГУП ИНХП РБ разработана технология получения НСД из гудрона. Усовершенствованная технология включала в себя нагрев нефтяного сырья, его поликонденсацию с образованием целевого остаточного и дистиллятного продуктов с последующим его разделением на ректификационной колонне.

В 1970–2000-х гг. на кафедре ТНГ (З.И. Сюняев, П.Л. Ольков) были созданы профилактические средства на основе низкозастывающих нефтепродуктов, предназначенные для пылеподавления при добыче угля и снижения прилипания и примерзания влажных сыпучих материалов при их транспортировке:

- смазки против смерзания влажных дисперсных материалов: «Ниогрин», «Северин»;
- составы для пылеподавления на карьерах горнодобывающих предприятий серии «Универсин»;
- вспучивающие агенты для производства керамзитового гравия серии «Керамзин».

Вспучивающие добавки предназначены для снижения объемной массы керамзита. Разработаны составы вспучивающих добавок на основе нефтепродуктов для разных видов глинистого сырья.

Создано профилактическое средство для борьбы с пылеобразованием «Нефтяное высоковяжущее» (П.Л. Ольков, А.П. Зиновьев). Полученное средство обладает хорошими пылесвязывающими свойствами, не содержит в своем составе фенол, предел прочности грунта при сжатии составляет 1,78 МПа (Универсин – 0,88 МПа). При использовании данного средства запыленность воздуха на автодорогах снижается на 40–60 суток.

Для горнотранспортных предприятий, работающих в северных районах страны, разработано средство «Северин-2» с температурой застывания минус 50 °С.

В 2017 г. создан антисептик для пропитки древесины с низкой температурой застывания и необходимым уровнем вязкости (Л.В. Долматов).

Начиная с 2000 г., на кафедре ведется работа по разработке методов улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив (ДТ). Под руководством проф. М.Н. Рахимова и доц. О.А. Баулина были проведены

работы по созданию противоизносных присадок к ДТ и промоторов воспламенения, полученных на основе продуктов нефтехимических производств. Впервые было установлено, что добавка высокомолекулярных побочных продуктов (фракция 180–320 °С) процесса гидроформилирования пропилена, осуществляемого на предприятии «Газпром нефтехим Салават», повышает смазывающую способность ДТ. Эти данные легли в основу промышленного производства противоизносной присадки ПС-1. ДТ, содержащее присадку ПС-1 в количестве 0,5% об., полностью соответствовало требованиям стандарта качества.

В дальнейшем для повышения противоизносных характеристик ДТ была установлена возможность использования в качестве добавок побочных продуктов промышленного производства бутиловых спиртов (ППБС). Установлено, что продукты нитрования спиртовых компонентов низкокипящей фракции ППБС обладают цетаноповышающими свойствами. Введение в гидроочищенное ДТ синтезированной на основе ППБС присадки в количестве 0,2 – 0,5 % мас. обеспечивало увеличение цетанового числа на 6 – 9 пунктов.

Таким образом, на основе побочных продуктов нефтехимических производств разработаны присадки и добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики ДТ.

В совокупности научно-технические достижения ученых кафедры ТНГ внесли существенный вклад в современное отечественное производство топлив, кокса, углеродных материалов.

В *третьей главе* обобщены значимые результаты, полученные ведущими учеными кафедры «Нефтехимия и химическая технология» за 50 лет. Рассмотрено развитие кафедры с 1946 г. по настоящее время. В Таблице 9 кратко охарактеризованы основные научно-технические направления исследований, выполненных на кафедре НХТ в период 1950–2020 гг.

Таблица 9 – Научные школы кафедры «Нефтехимия и химическая технология»

Руководители	Научно-техническое направление / научная школа
А.З. Биккулов Р.Н. Хлесткин В.Х. Хамаев	Разработка технологии получения новых сложноэфирных соединений и их испытание в качестве синтетических масел и пластификаторов
Б.К. Марушкин А.А. Кондратьев	Теория и практика ректификации нефтей и нефтяных фракций
М.З. Максименко	Разработка конструкций экстракционных аппаратов со струйным истечением фаз для крупнотоннажных производств
Б.К. Марушкин К.Ф. Богатых	Разработка новых конструкций ректификационных колонн и контактных устройств
Г.К. Зиганшин	Теория и практика экстракционной очистки и извлечения нефтепродуктов
Н.А. Самойлов	Теория адсорбционной очистки технологических потоков

На кафедре НХТ с 1966 г. Р.Н. Хлесткиным в сотрудничестве с А.З. Биккуловым, Л.Г. Шакировым, В.Х. Хамаевым, Ф.К. Асмандияровым, Г.Ф. Южно, Т.Г. Давлетбаевым, Д.М. Ториковым, Ю.М. Толстовым, Н.В. Кислицыным, Л.Г. Цыпышевой, А.В. Ераносьяном, В.М. Трюпиной, проводилось комплексное изучение синтеза ароматических дикарбоновых кислот термическим диспропорционированием солей соответствующих монокислот.

На первом этапе исследований была определена термоустойчивость солей карбоновых кислот и впервые установлено, что этот параметр линейно зависит от термодинамических характеристик окислов металлов и значений констант диссоциации. Также было найдено, что в ряду солей бензолдикарбоновых кислот максимальной термоустойчивостью обладают терефталаты (460–480 °С), а минимальной – соответствующие ортофталаты (375–385 °С), метафталаты по термостабильности занимают промежуточное положение (400–420 °С).

В середине 1970-х гг. было определено, что термическое превращение солей щелочных металлов может развиваться в нескольких направлениях: по пути обмена карбоксилатными группами, кетонного распада, термодеструкции и поликонденсации:



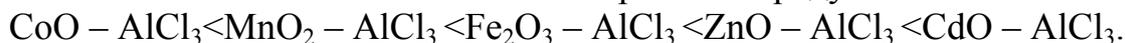
Рисунок 7 – Направления термораспада солей дикарбоновых кислот

Направления термораспада солей дикарбоновых кислот зависят от природы металла и аниона кислоты.

Важное место при разработке процесса получения дикарбоновых кислот термодеструкцией щелочных солей занимает выбор активного и доступного катализатора. В результате выполненных исследований установлено, что катализатор способен ускорять перегруппировку при температурах ниже значения температуры плавления исходной соли. Впервые было показано, что каталитическая активность известного окисно-кадмиевого

катализатора может быть значительно повышена, если создать его композицию с хлористым алюминием.

Природа окисной составляющей «смешанного» катализатора играет существенную роль в формировании его каталитических свойств. Установлено, что активность каталитических свойств возрастает в ряду:



Предложен способ получения тиофендикарбоновой-2,5 кислоты из 2-метилтиофена, который является доступным соединением по сравнению с ранее используемой тетрагидротиофендикарбоновой кислотой. В качестве катализатора использован хлорид олова.

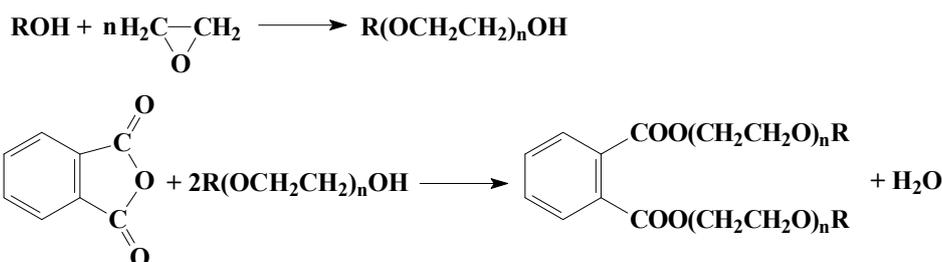
В 1970–2020 гг. проф. В.Х. Хамаевым, А.З. Биккуловым, А.К. Мазитовой и др. были проведены исследования по получению широкой гаммы сложных эфиров на основе многоатомных спиртов и органических моно-, ди- и поликарбоновых кислот, в том числе были синтезированы симметричные и несимметричные сложные эфиры низкомолекулярных нефтяных спиртов и адипиновой кислоты.

Получено синтетическое масло путем этерификации оксипропилированных спиртов нефтяными кислотами в присутствии кислых катализаторов. По данному способу удалось повысить вязкость масла при 100 °С с 3,13 до 4,19 сст, увеличить температуру вспышки масла со 190 до 209 °С, снизить температуру застывания масла до минус 65 °С.

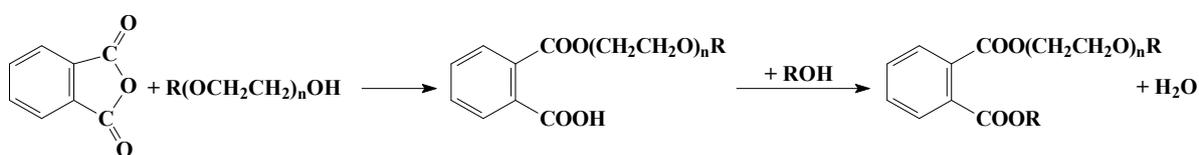
Разработаны методы получения симметричных и несимметричных фталатов оксиэтилированных и оксипропилированных спиртов и фенолов.

Получение симметричных фталатов осуществляли в две стадии:

- оксиэтилирование бутанола или СЖС фракции C₅–C₆;
- этерификация фталевого ангидрида оксиэтилированными спиртами:

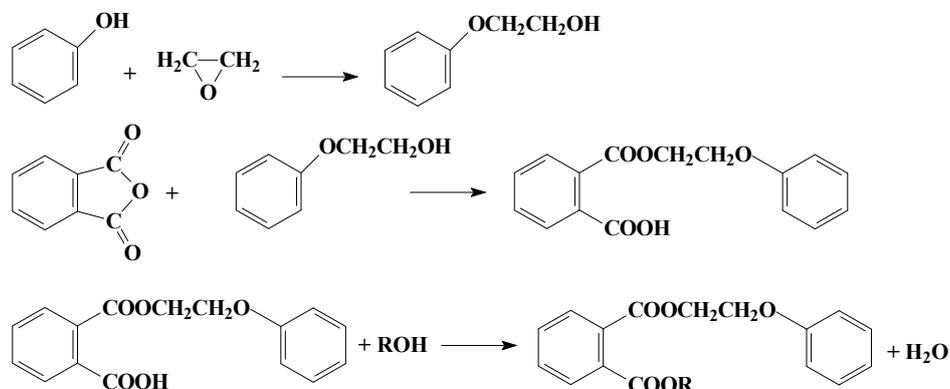


Несимметричные фталаты синтезировали в три стадии: получение оксиэтилированных спиртов; этерификация фталевого ангидрида оксиэтилированными спиртами с получением моноэфиров; этерификация моноэфиров избыточным количеством бутанола или СЖС фракции C₅–C₆:



Несимметричные фталаты по показателям летучести, температуре вспышки превосходили ДБФ и ДАФ-56, а по температуре застывания превосходили ДБФ и находились примерно на уровне ДАФ-56.

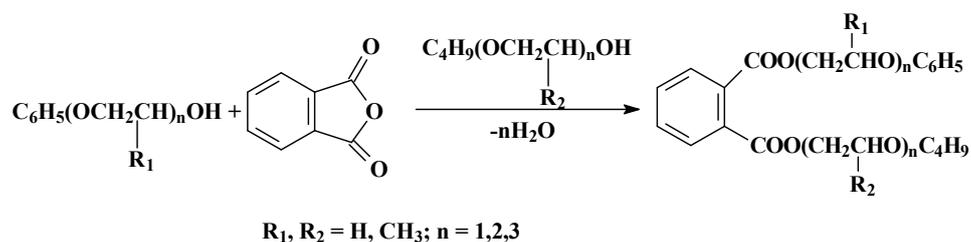
Разработан метод получения новых пластификаторов ПВХ с использованием фенола:



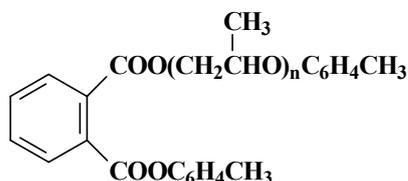
Разработаны методы очистки сложных эфиров полиспиртов от избытка кислот с использованием анионита АВ-17, которые легли в основу промышленной установки производства сложноэфирных пластификаторов и синтетических масел на Уфимском НПЗ им. XXII съезда КПСС.

В ходе исследований определена возможность применения полигликолевых эфиров СЖК С₅–С₉, диэтиленгликолевых эфиров низкомолекулярных нафтеновых кислот и α -разветвленных жирных кислот С₅–С₉, пентаэритритовых и полигликолевых эфиров природных нафтеновых кислот в качестве компонентов синтетических масел.

Продолжая исследования В.Х. Хамаева, А.К. Мазитовой с сотр. был создан эффективный пластификатор на основе бутоксиалкилфеноксилалкилфталатов, улучшающих бензо- и маслостойкость поливинилхлоридных композиций:



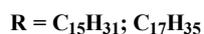
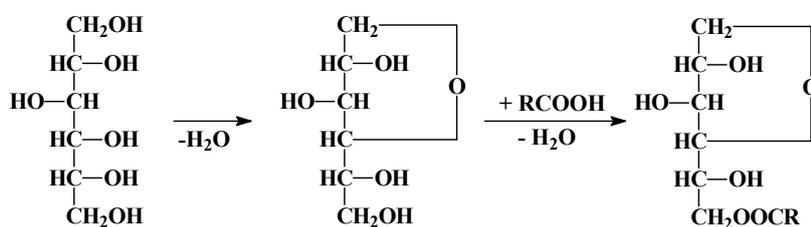
В качестве основы пластификатора ПВХ предложено использовать крезилкрезоксипропилфталаты, полученные на основе крезола и фталевого ангидрида:



ПВХ-пленки, содержащие данные пластификаторы, по своим характеристикам соответствовали ГОСТу, а по некоторым параметрам, таким как, напряжение при удлинении, разрушающее напряжение, летучесть в блоке, бензостойкость превосходили стандартные значения.

Обнаружено, что адипины оксиэтилированных или оксипропиллированных спиртов C_6-C_{13} , а также их смеси с алифатическими спиртами C_4-C_{10} являются перспективными пластификаторами поливинилхлорида. Пластикаты на их основе сохраняют термостабильность при $175\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 65–70 мин. Найдено, что благодаря включению адипинатных эфиров в ПВХ-композиции увеличивается текучесть полимерного расплава.

А.К. Мазитовой с сотр. были получены сложные эфиры жирных кислот и сорбитана, которые предложено использовать в качестве поверхностно-активных веществ:

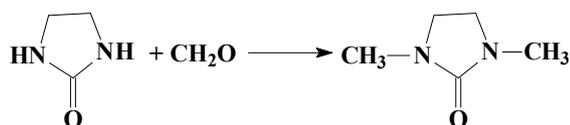


В целом, научно-технические результаты, содержащиеся в научных статьях, патентах и диссертациях В.Х. Хамаева и его учеников, легли в основу создания отечественных синтетических пленок, изоляционных материалов и покрытий.

Кроме этого, на кафедре НХТ разработана технология селективного разделения углеводов. В 1975–1990 гг. Н.Н. Красногорской с сотр. проводились систематические исследования по созданию и применению селективных растворителей для экстракции ароматических углеводов. Выводы и заключения, сделанные на основе результатов экспериментов, легли в основу новых высокоэффективных технологических процессов получения ароматических углеводов.

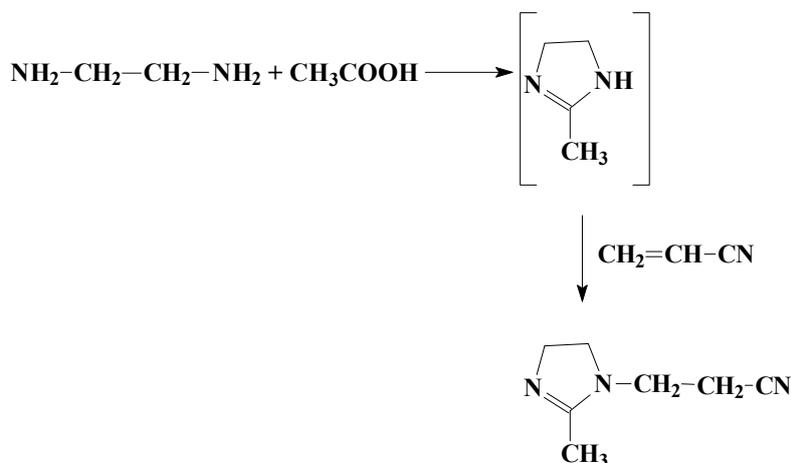
Впервые было дано математическое описание процесса экстракции керосино-газойлевых фракций алифатическими спиртами и их водными растворами. Данные расчеты позволили оценить и предсказать эффективность использования сложных эфиров, ацетонитрила, диметилсульфоксида, фурфурола, диметилформаида, *N*-метилпирролидона и композиций на их основе в процессах экстракции ароматических углеводов.

В 1985–1995 гг. были разработаны способы выделения из углеводородных фракций моно-, би- и полициклических углеводов. Для выделения ароматических углеводов из жидких продуктов платформинга было предложено использовать *N,N'*-диметилимидазолидон:



Преимуществом данного экстрагента является высокая плотность и селективность. Было установлено, что в результате многоступенчатой экстракции катализата платформинга N,N'-диметилимадазолидон при 40 °С бензол и толуол извлекаются из углеводородных смесей более чем на 99 %.

Установлено, что аналогичной селективностью обладает N-β-цианэтил-2-метилимидазолин. Это соединение было получено конденсацией этилендиамина с уксусной кислотой и акрилонитрилом:



Кроме того, были определены оптимальные условия реакций для получения 27 сульфонамидов, на 10 из которых была разработана научно-техническая документация, утвержденная в Минхимпроме, разработана технология промышленного синтеза сульфонамидов.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы, обобщены и систематизированы научно-технические результаты становления и развития исследований в области нефтехимии, выполненных в УНИ–УГНТУ в 1970–2020 гг. Основное внимание уделено развитию малотоннажной химии, созданию новых катализаторов и гетерогенно-каталитических процессов, высококачественных топлив, продуктов и материалов, способных успешно заменить импортные аналоги и обеспечить прогресс отечественной экономики.
2. Воссоздана целостная историческая картина зарождения, становления и развития научной школы академика Академии наук Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова по химии и технологии линейных и циклических ацеталей и их N-, S-, Si-содержащих аналогов на кафедре общей и аналитической химии УНИ–УГНТУ. Показано, что благодаря деятельности Д.Л. Рахманкулова и его учеников произошли значительные

преобразования как в научно-исследовательской работе вуза, так и во всем нефтехимическом комплексе Республики Башкортостан:

- улучшены методы получения на основе отечественного нефтехимического сырья гетероаналогов алканов и циклоалканов, организовано их широкое использование в нефтяной промышленности Республики Башкортостан;
- установлен механизм важнейших гетеро- и гомолитических превращений циклических ацеталей и их аналогов, что позволило разработать и осуществить высокоселективный синтез ряда новых практически важных органических соединений – мономеров, полупродуктов, реактивов и реагентов;
- ряд научно-организационных мероприятий, осуществленных в рамках деятельности научной школы Д.Л. Рахманкулова, обеспечил расширение и повышение уровня нефтехимических исследований в УНИ–УГНТУ и в целом в Республике Башкортостан: организована всесоюзная комплексная научно-техническая программа «Реактив» (КНТП «Реактив»), объединившая научные центры России и ближнего зарубежья; создан диссертационный совет по нефтехимии, органической химии и истории науки и техники, действующий по настоящее время; осуществлен выпуск Башкирского химического журнала, организовано издательство научно-технической литературы «Реактив».

3. Показана роль ученых и специалистов кафедры «Технологии нефти и газа» УГНТУ (М.Е. Левинтер, М.А. Танатаров, Ж.Ф. Галимов, М.Н. Рахимов), внесших значительный вклад в развитие и совершенствование гетерогенно-каталитических процессов нефтехимии. Подробно проанализирована их деятельность по разработке эффективных гетерогенных катализаторов в процессах олигомеризации и алклилирования углеводородов:

- создан таблетированный фосфорнокислотный катализатор с повышенной механической прочностью;
- разработана технология повторного применения части отработанного силикафосфатного катализатора при производстве свежего;
- получены модифицированные катализаторы с повышенной термомеханической стабильностью (ВТС-1 и ВТС-2).

4. Проанализированы и установлены преимущества усовершенствованных учеными УНИ–УГНТУ (М.А. Танатаров, А.Ф. Ахметов) способов производства высокооктановых топлив по сравнению с применявшимися ранее на производстве:

- предложен новый комбинированный процесс рифоминг-гидрирование-изомеризация (РИГИЗ) с межступенчатым разделением риформата;
- создана двухстадийная технология получения авиационного бензина Б-91/115;
- разработана технология получения реактивных топлив.

5. Показано совершенствование учеными УНИ–УГНТУ (М.Е. Левинтер, З.И. Сюняев, Р.Н. Гимаев, С.А. Ахметов) технологий получения нефтяного кокса и других нефтяных композиций и материалов:

- усовершенствована технология обессеривания и прокаливания нефтяных коксов;
 - разработан способ получения высококачественных электродных и анодных коксов;
 - оптимизирован процесс получения игольчатого кокса;
 - созданы профилактические средства, предназначенные для пылеподавления и снижения прилипания и примерзания влажных сыпучих материалов при их транспортировке.
6. Обобщены значимые результаты, полученные ведущими учеными кафедры «Нефтехимия и химическая технология» УНИ–УГНТУ за 50 лет (Р.Н. Хлесткин, А.З. Биккулов, В.Х. Хамаев). Рассмотрены преимущества новых путей получения ароматических карбоновых кислот термолизом солей и технологии синтеза синтетических сложноэфирных масел и пластификаторов. Определены высокоэффективные экстрагенты для выделения ароматических углеводов.
7. На основе анализа полученных ранее сотрудниками и учениками Д.Л. Рахманкулова экспериментальных и теоретических результатов по химии гетероциклов, разработаны и признаны изобретением ряд новых синтетических методов:
- способ получения 2-этил-1,3-диоксоланов, в котором в качестве катализатора впервые использовали цеолит H-Beta;
 - способ получения циклических ацеталей в сверхкритических условиях;
 - способ получения *цис*-2,3-диалкоксиметил-1,1-дихлорциклопропанов путем дихлоркарбенирования (2*Z*)-1,4-диалкоксибутена-2;
 - способ получения метилен-*гем*-диарилоксициклопропанов в условиях микроволнового излучения;
 - способ получения хлоридов бициклических аминов;
 - способ получения 1,3-диоксоланов, содержащих *гем*-дихлорциклопропильный заместитель из 2-(2,2-дихлорциклопропил)оксиранов.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 72 научных трудах, в том числе:

5 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Web of Science и Scopus:

1. Михайлова, Н.Н. Дигалогенкарбенирование 2-(1-пропенил)-1,3-диоксолана / Н.Н. Михайлова, Э.Х. Гиниятуллина, С.С. Злотский // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология – 2010.– Т.53, №5.– С.14-18.
2. Михайлова, Н.Н. Взаимодействие 2-монозамещенных 1,3-диоксоланов с алюминачиклопентанами / Н.Н. Михайлова, Т.Ф. Дехтярь, О.С. Вострикова, С.С. Злотский, А.А. Богомазова // Нефтехимия.– 2019.– Т.59, №7.– С.825-830.
3. Михайлова, Н.Н. Успехи и достижения научной школы академика АН Республики Башкортостан Д.Л. Рахманкулова в области прикладной и нефтепромышленной химии / Н.Н. Михайлова, А.В. Мамлиева, Г.А. Тептерева,

С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология.– 2021.– Т.11, №1.– С.136-146.

4. Михайлова, Н.Н. Реакции циклических ацеталей с элементарноорганическими соединениями / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Российский химический журнал.– 2022.– Т.66, №4.– С.49-54.
 5. Mikhailova, N.N. Reactions of cyclic acetals with organoelement compounds / N.N. Mikhailova, E.I. Gasan-zade, S.Yu. Shavshukova, S.S. Zlotskii // Russian journal of general chemistry.– 2023.– Vol. 93, no. 3 – P. 1-6.
- 30 статей – в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК Минобрнауки России:**
6. Богомазова, А.А. Гербицидная активность некоторых кислородсодержащих соединений / А.А. Богомазова, А.Р. Шириязданова, Н.Н. Михайлова, В.М. Кузнецов, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал – 2010.– Т.17, №3.– С.33-35.
 7. Старков, М.О. Конденсация галоид-гем-дихлорциклопропанов с этилмалонатом / М.О. Старков, А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, Ю.А. Карнаухов, С.С. Злотский, Г.О. Торосян // Башкирский химический журнал.– 2012.– Т.19, №3.– С.89-91.
 8. Злотский, С.С. Превращения замещенных гем-дихлорциклопропанов под действием фенолов / С.С. Злотский, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, А.Н. Казакова // Известия Уфимского научного центра РАН.– 2012.– №2.– С.16-20.
 9. Казакова, А.Н. Гербицидная активность замещенных гем-дихлорциклопропанов / А.Н. Казакова, В.М. Кузнецов, Л.Р. Мусавирова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, Т.П. Мудрик, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2013.– Т.20, №1.– С.8-10.
 10. Аминова, Э.К. О-алкилирование фенолов хлоралкил-гем-дихлорциклопропанами / Э.К. Аминова, А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2013.– Т.20, №2.– С.106-109.
 11. Казакова, А.Н. Цитотоксичность замещенных 1,3-диоксациклоалканов / А.Н. Казакова, Н.Н. Михайлова, А.А. Богомазова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал – 2013.– Т.20, №4.– С.40-42.
 12. Михайлова, Н.Н. Синтез циклических ацеталей, содержащих фенольные фрагменты, и их антиоксидантная активность / Н.Н. Михайлова, С.А. Тимофеева, Е.М. Плисс // Башкирский химический журнал.– 2014.– Т.21, №1.– С.9-12.
 13. Кинжалов, М.А. Синтез хлорметил-гем-дихлорциклопропанов / М.А. Кинжалов, Н.Н. Михайлова // Башкирский химический журнал.– 2015.– Т.22, №1.– С.69-71.
 14. Куликова, И.А. Производные циклических ацеталей и циклопропанов как компоненты антиокислительных присадок к маслам и полимерам / И. А. Куликова, Н.Н. Михайлова, В.Ф. Валиев, А.А. Богомазова // Башкирский химический журнал.– 2017.– Т.24, №1.– С.40-43.
 15. Мамлиева, А.В. Из истории реакции Принса. Работы Д.Л. Рахманкулова. в области конденсации олефинов с формальдегидом / А.В. Мамлиева, Н.Н.

- Михайлова, Ф.Н. Латыпова // История и педагогика естествознания.– 2018.– №1.– С.42–44.
16. Мамлиева, А.В. Развитие методов получения циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, Е.А. Удалова // История и педагогика естествознания.– 2018.– №4.– С.25-27.
 17. Мамлиева, А.В. Этапы развития гомолитических реакций циклических ацеталей / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский // НефтеГазоХимия.– 2019.– №1.– С.39-42.
 18. Михайлова, Н.Н. К 80-летию ученого: научное наследие Д.Л. Рахманкулова / Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова // История науки и техники.– 2019.– №11.– С.42-47.
 19. Мамлиева, А.В. Ингибиторы коррозии на основе циклических ацеталей и их производных / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // НефтеГазоХимия.– 2020.– №1.– С.30-33.
 20. Мамлиева, А.В. Вклад научной школы академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова в химию гетеролитических превращений 1,3-диоксациклоалканов / А.В. Мамлиева, Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Ф.Н. Латыпова, С.С. Злотский // История и педагогика естествознания.– 2020.– №2.– С.45-49.
 21. Михайлова, Н.Н. Научная школа академика Г.А. Толстикова. Сообщение 1. Озонолиз карбонильных соединений / Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // Вестник Владикавказского научного центра.– 2020.– Т.20, №1.– С.22-26.
 22. Михайлова, Н.Н. Научная школа академика Г.А. Толстикова. Сообщение 2. Фотохимические превращения органических соединений / Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова // Вестник Владикавказского научного центра.– 2020.– Т.20, №3.– С.56-58.
 23. Михайлова, Н.Н. Превращения циклических ацеталей под действием карбенов различного строения / Н.Н. Михайлова, А.В. Мамлиева, С.Ю. Шавшукова, А.А. Богомазова, С.С.Злотский // Нефтегазохимия.– 2021.– №3-4.– С.21-26.
 24. Михайлова, Н.Н. Достижения научной школы профессора Д.Л. Рахманкулова в области химии циклических ацеталей / Н.Н. Михайлова, С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова, П.Е. Шавшуков // История науки и техники.– 2021.– №7.– С.24-27.
 25. Михайлова, Н.Н. Разработка эффективных методов экстракционного выделения ароматических углеводов из нефти и нефтепродуктов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №3.– С.22-24.
 26. Михайлова, Н.Н. История развития научных работ в области получения и применения сложноэфирных масел и пластификаторов / Н.Н. Михайлова, Э.И.Гасан-заде, Р.Р. Чанышев, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // История науки и техники.– 2022.– №5.– С.12-19.
 27. Михайлова, Н.Н. Научное наследие кафедры «Технология нефти и газа» УГНТУ / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, А.Ф. Ахметов, С.Ю. Шавшукова, Е.А. Удалова // История науки и техники.– 2022.– №3.– С.45-50.

28. Михайлова, Н.Н. Ион-радикальные реакции замещенных 1,3-дигетероциклоалканов / Н.Н. Михайлова, С.С. Злотский, В.В. Зорин // История и педагогика естествознания.– 2022.– №2-3.– С.80-86.
29. Михайлова, Н.Н. Вопросы дезактивации и регенерации гетерогенных катализаторов нефтепереработки и нефтехимии (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтегазохимия.– 2022.– №3.– С.66-68.
30. Михайлова, Н.Н. Нефтяные составы и композиции, повышающие эффективность транспортировки горных пород / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, А.Ф. Ахметов // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №7.– С.26-28.
31. Михайлова, Н.Н. Получение высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтепереработка и нефтехимия.– 2022.– №10.– С.14-15.
32. Михайлова, Н.Н. Разработка технологий получения нефтяного кокса (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // История и педагогика естествознания.– 2023.– №1.– С.34-37.
33. Михайлова, Н.Н. Прогрессивные методы улучшения эксплуатационных характеристик дизельного топлива / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Башкирский химический журнал.– 2023.– Т.30, №1.– С.111-115.
34. Михайлова, Н.Н. Совершенствование методов получения и эксплуатации гетерогенных фосфорнокислотных и цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации и алкилирования (из истории научных школ УГНТУ) / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова, С.С. Злотский // Нефтегазохимия.– 2023.– №1.– С.53-55.
35. Михайлова, Н.Н. Разработка методов определения загрязнений в природной воде регионов с развитой нефтехимической промышленностью / Н.Н. Михайлова, Э.И. Гасан-заде, С.Ю. Шавшукова // Нефтегазохимия.– 2023.– №3-4.– С.49-52.

1 монография:

36. Михайлова Н.Н., Злотский С.С., Латыпова Ф.Н., Шавшукова С.Ю. Результаты и перспективы научно-педагогической деятельности кафедры общей химии УНИ–УГНТУ за 50 лет.– Уфа: изд-во «Башкирская Энциклопедия», 2020.– 84 с.

18 патентов на изобретения:

37. Патент РФ №2430903. Способ получения замещенных фенолов, содержащих *гем*-дихлорциклопропильный заместитель / Злотский С.С., Клеттер Е.А., Михайлова Н.Н. // Б.И.– 2011.– №28.
38. Патент РФ №2440966. Способ получения метилен-*гем*-диарилоксициклопропанов / Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Казакова А.Н. // Б.И.– 2012.– №3.
39. Патент РФ №2494097. Способ получения 2-(дихлорметил)-2-(*гем*-дихлорциклопропил)-1,3-диоксациклоалканов / Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Богомазова А.А., Казакова А.Н. // Б.И.– 2013.– №27.

40. Патент РФ №2503670. Способ получения сложного эфира монохлор-уксусной кислоты, содержащего 1,3-диоксановый заместитель / Злотский С.С., Гиниятуллина Э.Х., Михайлова Н.Н., Богомазова А.А. // Б.И.– 2014.– №1.
41. Патент РФ №2525549. Способ получения 1,3-диоксоланов, содержащих *гем*-дихлорциклопропильный заместитель / Злотский С.С., Латыпова Ф.Н., Казакова А.Н., Красько С.А., Михайлова Н.Н. // Б.И.– 2014.– №23.
42. Патент РФ №2536687. Способ получения 3-(хлорметил)-3-(алкоксиметил)-оксетанов / Злотский С.С., Казакова А.Н., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Никитин Д.И. // Б.И.– 2014.– №36.
43. Патент РФ №2538607. Способ получения *цис*-2,3-диалкоксиметил-1,1-дихлорциклопропанов / Злотский С.С., Казакова А.Н., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Никитин Д.И. // Б.И.– 2015.– №1.
44. Патент РФ №2537320. Способ получения 5-(хлорметил)-5-(алкоксиметил)-1,3-диоксанов / Злотский С.С., Казакова А.Н., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Никитин Д.И. // Б.И.– 2015.– №1.
45. Патент РФ №2550513. Способ получения хлоридов бициклических аминов / Злотский С.С., Казакова А.Н., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Аминова Э.К. // Б.И.– 2015.– №13.
46. Патент РФ №2584008. Способ получения 2-этил-1,3-диоксоланов / Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З. // Б.И.– 2016.– №14.
47. Патент РФ №2596623. Способ получения 1,4-диоксанкарбоксилатов / Султанова Р.М., Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н. // Б.И.– 2016.– №25.
48. Патент РФ №2621344. Способ получения циклических ацеталей / Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Красько С.А., Раскильдина Г.З., Низаева Э.Р., Хамзин Ю.А. и др. // Б.И.– 2017.– №16.
49. Патент РФ №2620268. Способ получения циклопропилкарбоновых кислот / Злотский С.С., Красько С.А., Раскильдина Г.З., Михайлова Н.Н., Низаева Э.Р., Султанова Р.М. // Б.И.– 2017.– №15.
50. Патент РФ №2615765. Способ получения диалкилциклопент-3-ен-1,1-дикарбоксилата / Злотский С.С., Красько С.А., Михайлова Н.Н., Раскильдина Г.З., Низаева Э.Р., Борисова Ю.Г. // Б.И.– 2017.– №11.
51. Патент РФ №2644356. Способ получения спиро-*гем*-дихлорциклопропилмалонатов / Злотский С.С., Михайлова Н.Н., Красько С.А., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г. // Б.И.– 2018.– №4.
52. Патент РФ №2654065. Способ получения N-оксиметиламинов / Злотский С.С., Красько С.А., Раскильдина Г.З., Михайлова Н.Н., Миракян С.М. // Б.И.– 2018.– №14.
53. Патент РФ №2682255. Способ получения 2-[(аллилокси)метил]-6-метил-1,4-диоксана / Злотский С.С., Красько С.А., Раскильдина Г.З., Борисова Ю.Г., Михайлова Н.Н. // Б.И.– 2019.– №8.
54. Патент РФ №2722163. Способ получения простых эфиров *гем*-дихлорциклопропилалканолов / Злотский С.С., Красько С.А., Раскильдина Г.З., Байбуртли А.В., Михайлова Н.Н. // Б.И.– 2020.– №15.

18 работ в материалах международных и Всероссийских конференций.