

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФУРАНА ИЗ ПЕНТОЗАНСОДЕРЖАЩЕЙ ФРАКЦИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

М.Е. Логинова, И.А. Четвертнева, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде, Н.С. Тивас

Марианна Евгеньевна Логинова (ORCID 0000-0001-7077-8705)*, Ирина Амировна Четвертнева (ORCID 0000-0002-6798-0205), Наталия Сергеевна Тивас (ORCID 0000-0003-3451-7748)

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: ufamel@yandex.ru*, chetvrtnevaia@mail.ru, tivas.n.s@gmail.com

Галина Юрьевна Колчина (ORCID 0000-0003-2808-4827)

Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, Стерлитамак, Российская Федерация, 453103

E-mail: kolchina.gyu@mail.ru

Эльдар Мирсамедович Мовсумзаде (ORCID 0000-0002-7267-1351)

Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Космонавтов, 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), Москва, Российская Федерация, 117997

E-mail: eldarmm@yahoo.com

В работе рассмотрено использование фурановых производных, полученных из продуктов переработки растительного пентозансодержащего сырья в ценные химические соединения. Предложен способ выделения углеводной составляющей из лигносульфонатов нейтрально-сульфитного способа приготовления методом гель-фильтрации. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что в составе нейтральных лигносульфонатов углеводная часть представлена в основном пентозами (ксиланами), а в лигносульфонатах сульфитного способа получения - гексозами (маннанами), что дало основание считать нейтральные лигносульфонаты пентозансодержащим сырьем. Предложен способ получения фурановых соединений в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбоксилировании с получением фурфурола и декарбонилировании фурфурола с получением фурана. Разработана новая принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, отличающаяся от существующих способов тем, что не используются токсичные вещества, не образуются трудноизвлекаемые примеси и не требуются жесткие условия (повышение температуры выше 400 °С). Составлен материальный баланс процесса получения фурановых производных и на основании объединения двух фракций – фурана и тетрагидрофурана разработан новый лигнодекарбонилированный фурановый реагент (ЛДФР). Сравнительными экспериментальными исследованиями доказано, что разработанный реагент подавляет бактериальную деструкцию буровых растворов на полисахаридной основе, то есть обладает бактерицидными свойствами, востребованными при строительстве нефтегазовых скважин. Показано, что важным перспективным направлением является разработка методов синтеза и получения производных фурана для получения целого ряда биоактивных препаратов, фунгицидов и пестицидов, поскольку практически все производные тетрагидрофуранов обладают антимикробными свойствами, что расширяет область их применения как в промышленности, так и в сельском хозяйстве.

Ключевые слова: пентозансодержащая составляющая, нейтральные лигносульфонаты, фурановые производные, бактерицидные и антимикробные свойства

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FURAN DERIVATIVES FROM PENTOSAN-CONTAINING FRACTIONS OF NEUTRAL LIGNOSULFONATES

M.E. Loginova, I.A. Chetvertneva, G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, N.S. Tivas

Marianna E. Loginova (ORCID 0000-0001-7077-8705)*, Irina A. Chetvertneva (ORCID 0000-0002-6798-0205), Nataliya S. Tivas (ORCID 0000-0003-3451-7748)

Department of Oil and Gas Well Drilling, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450044, Russia

E-mail: ufamel@yandex.ru*, chetvrtnevaia@mail.ru, tivas.n.s@gmail.com

Galina Yu. Kolchina (ORCID 0000-0003-2808-4827)

Sterlitamak Branch of Ufa University of Science and Technology, Sterlitamak, 453103, Russia

E-mail: kolchina.gyu@mail.ru

Eldar M. Movsumzade (ORCID 0000-0002-7267-1351)

Department of Oil and Gas Well Drilling, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, 450044, Russia

Kosygin Russian State University (Technology. Design. Art), Moscow, 117997, Russia

E-mail: eldarmm@yahoo.com

The work considers the use of furan derivatives obtained from products for processing vegetable pentose-containing raw materials into valuable chemical compounds. A method is proposed for isolating the carbohydrate component from lignosulfonates using the neutral-sulfite preparation method using gel filtration. It was established by thin-layer chromatography that in the composition of neutral ligno-sulfonates, the carbohydrate part is mainly represented by pentoses (xy-lanes), and in lignosulfonates of the sulfite method of production - by hexoses (mannans), which gave reason to consider neutral lignosulfonates as pentose-containing raw materials. A method has been proposed for the preparation of furan compounds as a result of successive stages: dehydration of pentosans by heating and their decarboxylation to produce furfural and decarbonylation of furfural to produce furan. A novel flowchart has been developed for the isolation of furan derivatives from the pentose-containing fraction of neutral lignosulfonates, differing from existing methods in that no toxic substances are used, hardly recoverable impurities are formed, and elevated (above 400 °C) temperatures are not required. The material balance of the furan derivatives production process was compiled and a new lignodecarbonylated furan reagent (LDFR) was developed based on the combination of two fractions - furan and tetrahydrofuran. Comparative experimental studies have shown that the developed reagent suppresses the bacterial destruction of polysaccharide-based drilling muds, that is, it has bactericidal properties that are enhanced during the construction of oil and gas wells. It has been shown that an important promising direction is the development of methods for the synthesis and production of furan derivatives for the production of a number of bioactive preparations, fungicides and pesticides, since almost all tetrahydrofuran derivatives have antimicrobial properties, which expands their application both in industry and in agriculture.

Key words: pentose-containing component, neutral lignosulfonates, furan derivatives, bactericidal and antimicrobial properties

Для цитирования:

Логинава М.Е., Четвертнева И.А., Колчина Г.Ю., Мовсумзаде Э.М., Тивас Н.С. Синтез и свойства производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 94–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6908.

For citation:

Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Kolchina G.Yu., Movsumzade E.M., Tivas N.S. Synthesis and properties of furan derivatives from pentosan-containing fractions of neutral lignosulfonates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 3. P. 94–102. DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.6908.

ВВЕДЕНИЕ

Представители растительной биомассы и фурановые производные уже проявили свои возможности и практические свойства. Известны работы акад. В.П. Ананикова и других авторов, которые предложили целые направления по синтезу и превращениям фурановых производных [1-6]. Они привлекают внимание исследователей как продукты сырья будущего. Фурановые производные находят широкое применение при получении химических средств защиты растений, растворителей, пластификаторов, бактерицидов и др. [7-10]. Надо отметить, что большая часть углеводов природной биомассы представлена в виде биополимера целлюлозы, которая трудно растворима и не может служить значительным источником энергии. В связи с этим возникает необходимость переработки биомассы в вещества с малым содержанием кислорода. Поэтому переработка растительного сырья целлюлозы, лигносульфонатов и вообще пентозансодержащего сырья в ценные химические соединения является приоритетной задачей современной химии и химической технологии [11-16]. Один из развивающихся подходов к переработке биомассы заключается в дегидрировании углеводов в производные фурана, к примеру, в гидроксиметилфурфурол, который является основой для получения практически важных продуктов, а именно, полимеров, фармацевтических препаратов, растворителей и топлива. Процесс кислотнокаталитической дегидратации фруктозы был положен в основу одного из первых производств гидроксиметилфурфурола. В литературе предлагается схема, согласно которой при синтезе гидроксиметилфурфурола из полисахаридов сначала происходит гидролиз полисахаридов до глюкозы или фруктозы [5, 6]. Глюкоза обратимо изомеризуется во фруктозу, которая затем теряет три молекулы воды с образованием гидроксиметилфурфурола (рис. 1, 2).

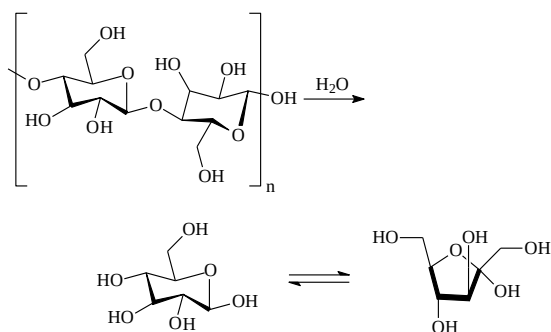


Рис. 1. Гидролиз полисахаридов до глюкозы или фруктозы
Fig. 1. Hydrolysis of polysaccharides to glucose or fructose

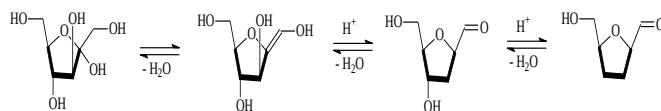


Рис. 2. Получение гидроксиметилфурфурола
Fig. 2. Production of hydroxymethylfurfural

В 1891 году для обозначения углеводов, выделенных путем экстракции растительного материала разбавленными растворами щелочей, Ф. Шульце ввел термин «гемицеллюлозы» (от греч. hemi – «половина»). В разное время и разными исследователями для обозначения гемицеллюлоз предлагались термины: полиозы, нецеллюлозные полисахариды, легкогидролизуемые гексозаны и пентозаны, целлюлозаны, полиурониды [17, 18]. Характерной общей реакцией на пентозы, причем альдегидной формы, является реакция получения фурфурола (фурфураль, 2-фуранкарбальдегид) при нагревании до 160 °С с разбавленной соляной или серной кислотой с отщеплением трех молекул воды и образованием пятичленного кольца (рис. 3).

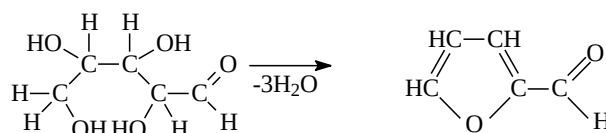


Рис. 3. Качественная реакция на пентозы
Fig. 3. Qualitative reaction onto pentoses

Актуальным является получение фурфурола как полезного продукта органического синтеза, получаемого из пентозансодержащего сырья кислотным гидролизом отходов переработки древесины [17-20]. Предложенное в работе разделение нейтральных лигносульфонатов на ароматическую и полисахаридную составляющие методом гель-фильтрации и использование углеводной части как пентозансодержащего сырья для получения бактерицидных реагентов на основе фуранпроизводных расширяет их область применения, в том числе и для нефтепромышленной химии [21-23].

В этой связи, целью работы является изучение свойств производных фурана, полученных в результате конверсии пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов до фурана через стадию фурфурола, разработка и получение нового реагента лигнодекарбонилированного фуранового реагента (ЛДФР), изучение антимикробной активности у производных тетрагидрофуранов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гемицеллюлозы древесины при сульфитной варке практически полностью переходят в со-

став целлюлозного продукта в виде моносахаридов. При нейтрально сульфитной варке гемицеллюлозы почти полностью остаются в составе сульфитного щелока, также, как и полисахариды. С целью получения из гемицеллюлозы полезных продуктов в работе исследован состав углеводной части лигносульфоната (ЛСТ), что выявило существенное отличие углеводной части лигносульфонатов сульфитного и нейтральносульфитного способов варки древесного сырья [24-26].

Для фракционирования лигносульфонатов был использован метод гель-фильтрации, основанный на распределении молекул нейтрального лигносульфоната по размерам. При движении раствора нейтрального лигносульфоната через декстрановый гель крупные молекулы не могут расположиться внутри геля не только из-за своих больших размеров, но и из-за происходящих процессов диффузии, и довольно быстро опускаются по хроматографической колонке. В то же время молекулы меньших размеров, располагаясь внутри гранул геля, и из-за процессов диффузии задерживаются в геле и имеют низкую скорость передвижения. Эксперимент проводился с использованием колонок, имеющих следующие размеры: длина составляла 500 мм, а диаметр – 16-20 мм. Колонки заполнялись сефадексом, который предварительно подвергся набуханию на водяной бане. В колонки с набухшим сефадексом вливали 3 мл 1%-го раствора лигносульфоната. Пробу наливали на влажную поверхность геля, после чего (после проникновения пробы в тело геля) вводили растворитель и продолжали процесс продвижения пробы, пока из колонки не вышел весь объем раствора, который был окрашен. В качестве растворителя при продвижении через декстрановый гель лигносульфонатов и сульфитных щелоков в нашем случае использовалась либо вода, либо раствор электролита. Пробы фракций отбирались автоматическим коллектором, который через заданное время поворачивается. После введения пробы лигносульфоната на поверхность декстранового геля производился отбор фракций. После окончания разделения с помощью мерного цилиндра производилось определение объема каждой полученной фракции. Оптическую плотность каждой фракции определяли в кювете объемом 1 мл на спектрофотометре СПЕКС-701. Методом тонкослойной хроматографии установлено, что в составе лигносульфонатов нейтрального способа получения углеводная часть представлена в основном пентозами (ксиланами), а в составе сульфитных ЛСТ – гексозами (маннанами).

Таким образом, было установлено, что углеводная часть относится к категории пентозансодержащего сырья. С целью практического использования пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, выделенной в результате фракционирования методом гель-фильтрации, успешно апробировано в лабораторных условиях получение производных фурана. Фуран, как продукт конверсии пентозанов, получен в результате последовательных стадий: дегидратации пентозанов при нагревании и их декарбоксилировании с получением фурфурола и его декарбонилировании с получением фурана (рис. 4).

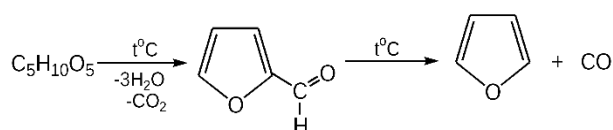


Рис. 4. Схема конверсии пентозанов до фурана через стадию фурфурола

Fig. 4. Scheme of conversion of pentosans to furan through the furfural stage

Новый лигнодекарбонилированный фурановый реагент ЛДФР, обладающий бактерицидными свойствами, может быть востребован при строительстве нефтегазовых скважин для подавления бактериальной деструкции бурового раствора на полисахаридной основе [13, 26] (табл. 1).

Проведенные исследования показали, что разработанный новый реагент ЛДФР по своим бактерицидным свойствам сопоставим с известным реагентом на основе гексаметилентетрамина ЛПЭ-11. Реагент ЛДФР имеет хорошие перспективы для применения в нефтепромысловой химии [27, 28].

В контрольных опытах спирт в этих же разведениях не подавлял сплошной рост культуры. Особенно интересен результат антибактериального действия в отношении синегнойной палочки хлортетрагидрофурилтрихлорацетата и пропионата, которые оказывали губительное действие даже при степени разведения 1:1600 через 20 мин воздействия. Наиболее эффективными по отношению к дрожжеподобному грибку *Candida albicans* оказались соединения 3-хлор-2-тетрагидрофурил- α -хлорэтанат и 3-хлор-2-тетрагидрофурилпропионат, которые подавляли рост бактерий при степени разведения 1:400, а вещество 3-хлор-2-тетрагидрофурилтриэтоксисилан оказывал губительное действие на дрожжеподобный грибок, даже при степени разведения 1:800 через 1 ч после воздействия.

В отношении спорообразующей бациллы рода антракондас все испытуемые вещества были малоэффективны, так как отсутствие роста замечено только при степени разведения 1:100.

Таким образом, можно бесспорно утверждать, что практически все производные тетрагидрофуранов обладают антимикробными свойствами, подавляя рост грибов и бактерий.

Таблица 1

Устойчивость к микробиологической агрессии раствора на полисахаридной основе при применении различных реагентов-бактерицидов

Table 1. Resistance to microbiological aggression of a polysaccharide-based solution using various bactericide reagents

№	Состав полисахаридного раствора	Показатели раствора								
		ρ, г/см ³	УВ, с	Φ, см ³	Φ (92°С), см ³	СНС, Па		η _{пл} , мПа·с	τ ₀ , дПа	рН
						1 мин	10 мин			
1	Исходный (куганакский глинопорошок – 27% + Na ₂ CO ₃ – 0,1%)	1,15	28	34	39	13,0	18,4	23	32	9,0
2	№1 + 0,75% КМЦ	1,15	44	6,0	14	17,1	26,3	36	39	9,0
3	№2 + 0,3% бактерицида ЛПЭ-11	1,15	49	6,5	7,5	14,5	16,6	38	40	9,0
4	№2 + 0,3% ЛДФР	1,15	51	6,5	7,2	12,6	15,3	36	42	8,9

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В работе предложен способ получения фурановых соединений путем дегидратации пентозанов при нагревании и последующем их декарбоксилировании с получением фурфурола и дальнейшем его декарбонилировании в фуран. Разработана новая принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов, отличающаяся от существующих способов тем, что не используются токсичные вещества, не образуются трудноизвлекаемые примеси и не требуются жесткие условия (повышение температуры выше 400 °С).

Разработанная схема изображена на рис. 5. Известны способы выделения фурфурола, при которых образуются ряд примесей (метилловый спирт, терпены и др. соединения), из которых наиболее трудно отделимыми являются терпеновые соединения; способы получения фурана из фурфурола, при которых удлиняется технологическая цепочка и используется токсичный монооксид углерода (угарный газ); декарбонилирование фурфурола с последующим гидрированием образующегося фурана при температуре 400-450 °С. Предложенная принципиальная схема по сравнению с существующими лишена перечисленных недостатков, не требует повышения температуры (выше 400 °С).

Составлен материальный баланс процесса получения реагента лигнодекарбонилированного фуранового реагента (ЛДФР) (табл. 2).

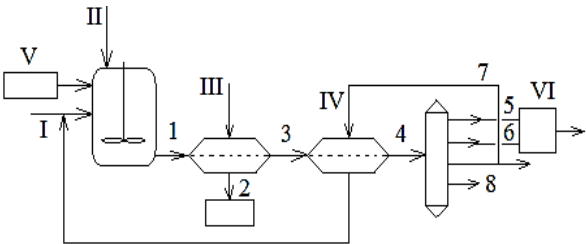


Рис. 5. Принципиальная технологическая схема получения из пентозансодержащей фракции нейтральных ЛСТ продуктов фуранового ряда. Реактор периодического действия с мешалкой: сырьевые потоки I – вода техническая, II – пентозансодержащая фракция лигносульфоната (после гель-фильтрации), V – парогенератор, Центрифуга с сепарирующим барабаном: III – H₂SO₄, Экстрактор горизонтальный смесительно-отстойного типа: IV – толуол, Колонный экстрактор тарельчатого типа с нагревательным элементом Смеситель циркуляционный VI – отбор фракций 5,6 для целевого реагента ЛДФР; продуктовые потоки 1 – ксилоза, 2 – твердая фаза с сепарирующего барабана, 3 – жидкая фаза на экстракцию толуолом, 4 – органический слой на фракционирование в колонный экстрактор, 5 – фуран (31 °С) на смеситель, 6 – ТГФ (66 °С) на смеситель, 7 – толуол (110 °С) на рециклинг в горизонтальный экстрактор, 8 – фурфурол (161 °С)

Fig. 5. Basic technological scheme for obtaining furan series products from the pentosan-containing fraction of neutral LST. Batch reactor with stirrer: raw material flows I – technical water, II – pentosan-containing fraction of lignosulfonate (after gel filtration), V – steam generator, Centrifuge with separating drum: III – H₂SO₄, horizontal extractor of mixing-settlement type: IV – toluene, column extractor of disc type with heating element Circulating mixer VI – selection of fractions 5,6 for the target reagent LDPR; product streams 1 – xylose, 2 – solid phase from the separating drum, 3 – liquid phase for extraction with toluene, 4 – organic layer for fractionation in a column extractor, 5 – furan (31 °C) to the mixer, 6 – THF (66 °C) to the mixer, 7 – toluene (110 °C) for recycling into a horizontal extractor, 8 – furfural (161 °C)

Таблица 2

Материальный баланс процесса получения реагента ЛДФР (дегидратация пентозансодержащей фракции в составе нейтральных лигносульфонатов)

Table 2. Material balance of the process of obtaining the LDFR reagent (dehydration of the pentose-containing fraction in the composition of neutral lignosulfonates)

Вход	m, г	w, % масс.	Выход	m, г	w, % масс.
<i>Стадия 1. Фракционирование сырья методом гель-фильтрации</i>					
1 Нейтральный лигносульфонат натрия	100	100			
2 Фракция 1 ароматическая				50	50
3 Фракция 2 полисахаридная (пентозансодержащая)				30	30
			4 Потери	20	20
Итого	100	100	Итого	100	
<i>Стадия 2. Гидролиз пентозансодержащей фракции</i>					
1 Пентозан (ксилан)	5	2			
2 Вода	250	98	1 Ксилоза	150	65,4
			2 Потери (на испарение)	105	34,6
Итого	255	100	Итого	255	100
<i>Стадия 3. Стадия разделения и дегидратации</i>					
1 Гидролизированный продукт (ксилоза)	150	91	1 Твердая фаза	10	6
2 Серная кислота	15	9	2 Жидкая фаза	150	91
			3 Потери	5	3
Итого	165	100	Итого	165	100
<i>Стадия 4. Экстракция фурфурола толуолом</i>					
1 Жидкая фаза после разделения	155	60,8			
2 Толуол	100	39,2	1 Органический слой	155	60,8
			2 Водный слой (на рециклинг)	100	39,2
			3 Потери	0	0
Итого	255	100	Итого	255	100
<i>Стадия 5. Выделение фурфурола и промежуточных продуктов методом разгонки по температурам кипения</i>					
1 Органический слой	140	100	1 Фракция 1 Фуран (31 °C)	15	10,7
			2 Фракция ТГФ (66 °C)	15	10,7
			3 Фракция 3 Толуол (110 °C)	50	35,7
			4 Фракция 4 Фурфурол (161 °C)	50	35,7
			5 Потери	10	7,2
Итого	140		Итого	140	100
Всего	915	100	Всего	915	100

При объединении 1 и 2 фракций – (фурана и тетрагидрофурана) был получен реагент ЛДФР, обладающий бактерицидными свойствами.

Разработка методов синтеза и получения производных фурана в принципе является важным направлением получения целого ряда биоактивных препаратов, фунгицидов и пестицидов, а география их применения широка как в промышленности, так и в сельском хозяйстве. В последние годы в литературе появился ряд сообщений о соединениях с

хлортетрагидрофурановым фрагментом, обладающим биологической активностью [27, 29-32]. Поэтому представлялось интересным изучить анти-микробные свойства некоторых из синтезированных соединений, которые изучали методом серийных разведений по общепринятой методике, приведенной в приказе Минздрава «Об унификации методов определения чувствительности микроорганизмов к Химиотерапевтическим Препаратам».

Проведенные испытания показали, что многие различные по структуре и строению хлортетрагидрофурановые соединения задерживают рост бактерий при степени разведения 1:100, 1:200, 1:400, 1:800.

ВЫВОДЫ

В работе предложен для использования способ выделения углеводной составляющей из лигносульфонатов нейтральносульфитного способа приготовления с помощью метода гель-фильтрации. Представлена разработанная новая принципиальная блок-схема выделения производных фурана из пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов. Отличие блок-схемы от предшествующих схем состоит в том, что в ней не применяются токсичные вещества, в процессе синтеза не образуются трудноизвлекаемые примеси и для проведения процесса не требуется повышения температуры выше 400 °С.

Установлено, что углеводная часть нейтраль-

ных лигносульфонатов состоит в основном из пентоз (ксилозы), что позволяет определить их как пентозансодержащее сырье и имеет практическое значение в получения производных фурана.

Разработан новый лигнодекарбонилированный фурановый реагент (ЛДФР) на основании объединения двух фракций – фурана и тетрагидрофурана. Установлено, что исследуемые производные тетрагидрофуранов и полученный ЛДФР способны подавлять рост бактерий и грибов, проявляя антимикробную активность. Показано, что данные соединения эффективны при степени разведения 1:100, 1:200, 1:400, 1:800. Это может быть востребовано при строительстве нефтегазовых скважин для подавления бактериальной деструкции бурового раствора на полисахаридной основе.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышёв В.М., Кравченко О.А., Анаников В.П. Конверсия растительной биомассы в фурановые производные и устойчивый доступ (sustainable access) к новому поколению полимеров, функциональных материалов и топлив. *Усп. химии*. 2017. Т. 86. Вып. 5. С. 357-387.
2. Мовсумзаде Э.М., Алиев Г.Р., Караханов Р.А. Важный продукт народного хозяйства. Баку: Знание. 1986. 89 с.
3. Парод Р.Дж. Тетрагидрофуран. Энциклопедия токсикологии. 2014. С. 505-508.
4. Родина Л.Л., Галкина О.С., Супургибеков М.Б., Григорьев Я.М., Утсаль В.А. Фотолит regioизомерных α-дифенилзамещенных диазотетрагидрофуранов: первичные и вторичные фотохимические процессы. *ЖОрХ*. 2010. Т. 46. № 10. С. 1536-1539.
5. Мовсумзаде Э.М., Алиев С.Г., Гатами И.Г. Алиев Г.Р. Взаимодействие 2,3-дихлортетрагидрофурана с глицидиловыми эфирами диолов. *ЖОрХ*. 1990. Т. 26. С. 1335 - 1339.
6. Roman-Leshkov Yu., Barrett C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*. 2007. 447. P. 982-986.
7. Кобраков И.К., Дюмаева И.В., Мовсумзаде Э.М. Тетрагидрофурановые производные (синтезы и свойства). *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 3-9.
8. Шихиев И.А., Мовсумзаде Э.М., Исмагилова И.Г. Синтез и превращения некоторых 2-алкинилокси-3-хлорпроизводных тетрагидрофурана. *ЖОрХ*. 1977. Т. 47. Вып. 6. С. 1355-1357.
9. Simakova I.L., Morozov A.A., Tarabanko V.E. 5- butoxymethyl-furfural Catalytic Hydrogenation over Palladium Catalysts. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 4. 2014. 7. P. 537-546.
10. Галкина О.С., Родина Л.Л. Первичные и вторичные фотохимические превращения диазокетонов ряда тетрагидрофурана. 12-ая Молод. Конф. по Орг. Химии. Иваново. 7-11 декабря 2009. Сб. тез. С. 52.

REFERENCES

1. Chernyshev V. M., Kravchenko O.A., Ananikov. V.P. Conversion of plant biomass into furan derivatives and sustainable access to a new generation of polymers, functional materials and fuels. *Usp. Khim.* 2017. V. 86. N 5. P. 357-387 (in Russian).
2. Movsumzade E.M., Aliyev G.R., Karakhanov R.A. An important product of the national economy. Baku: Znanie. 1986. 89 p. (in Russian).
3. Parod R.J. Tetrahydrofuran Encyclopedia of Toxicology. 2014. P. 505-508 (in Russian).
4. Rodina L.L., Galkina O.S., Supurgibekov M.B., Grigoriev Ya.M., Utsal V.A. Photolysis of iso-meric, α-diphenyl substituted diazotetrahydrofuranones: primary and secondary photochemical processes. *Zhurn. Org. Khim.* 2010. V. 46. N 10. P. 1536-1539 (in Russian).
5. Movsumzade E.M., Aliyev S.G., Gatami I.G. Aliyev G.R. Interaction of 2,3-dichlorotetrahydrofuran with glycidyl esters of diols. *Zhurn. Org. Khim.* 1990. V. 26. P. 1335-1339 (in Russian).
6. Roman-Leshkov Yu., Barrett C.J., Liu Z.Y., Dumesic J.A. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*. 2007. 447. P. 982-986.
7. Kobrakov I.K., Dyumaeva I.V., Movsumzade E.M. Tetrahydrofuran derivatives (syntheses and properties). *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2007. V. 50. N 12. P. 3-9 (in Russian).
8. Shikhiev I.A., Movsumzade E.M., Ismagilova I.G. Synthesis and transformations of some 2-alkynyloxy-3-chlorine derivatives of tetrahydrofuran. *Zhurn. Org. Khim.* 1977. V. 47. N 6. P. 1355-1357 (in Russian).
9. Simakova I.L., Morozov A.A., Tarabanko V.E. 5- butoxymethyl-furfural Catalytic Hydrogenation over Palladium Catalysts. *J. Siber. Fed. Univ. Chem.* 4. 2014. 7. P. 537-546.

11. Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Шавшукова С.Ю., Конесев В.Г. Появление, развитие и совершенствование различных типов буровых растворов в мировой и отечественной практике. *История и педагогика естествознания*. 2019. № 2. С. 25–29.
12. Loginova M.E., Movsumzade E.M., Chetvertneva I.A., Shammazov A.M. О профилях скоростей биополимерных буровых растворов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2022. Т. LXVI. № 3. С. 50–55.
13. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Movsumzade E.M. Развитие химии и технологии биополимера лигнина. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2020. № 1. С. 25–39.
14. Ахтямов Э.К., Шаммазов А.М., Колчина Г.Ю., Четвертнева И.А., Севостьянова М.В., Movsumzade E.M., Loginova M.E. Типы волокон из природных полимеров, возможные пути их синтеза, превращения и свойства. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2022. № 3–4. С. 49–53.
15. Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Ахтямов Э.К., Чуйко Е.В. Возобновляемое природное сырье – основа получения многофункциональных биополимерных реагентных систем для применения в нефтепромышленной химии. *Изв. Томск. политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов*. 2023. Т. 334. Вып. 4. С. 117–125.
16. Каримов О.Х., Четвертнева И.А., Колчина Г.Ю., Тептерева Г.А., Каримов Э.Х. Строение и реакционная способность растительных антиоксидантов на основе оксикоричных кислот. *НефтеГазоХимия*. 2020. № 2. С. 22–26.
17. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Исмаков Р.А. Продукты переработки древесины как альтернатива углеводородам нефти. *НефтеГазоХимия*. 2019. № 3–4. С.35–40.
18. Царева М.А. О строении гемицеллюлозной составляющей клеточных стенок плодовоощного сырья. *Химия растит. сырья*. 2022. № 1. С. 35–52.
19. Структура и физико-химические свойства целлюлоз и нанокон-позитов на их основе. Под ред. Л.А. Алешиной, В.А. Гуртова, Н.В. Мелех. Петрозаводск: Изд-во ПетрГУ. 2014. 240 с.
20. Евстифеев Е.Н., Нестеров А.А. Разработка модифицированных лигносульфонатов. *Изв. Вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. науки*. 2006. № 4. С. 48–53.
21. Современные технологии в нефтегазовом деле. Сб. тр. Уфа: изд-во УГНТУ. 2013. 21 с.
22. Четвертнева И.А., Тептерева Г.А., Movsumzade E.M., Каримов О.Х., Loginova M.E. Перспективы применения продуктов переработки древесного сырья. М.: Обракademnauka. 2021. 136 с.
23. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Movsumzade E.M. Использование пентозансодержащей фракции нейтральных лигносульфонатов для получения производных фурана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 73–80. DOI: 10.6060/ivkkt.20216402.6300.
24. Тептерева Г.А., Пахомов С.И., Четвертнева И.А., Каримов Э.Х., Егоров М.П., Movsumzade E.M., Евстигнеев Э.И., Васильев А.В., Севастьянова М.В., Волошин А.И., Нифантьев Н.Э., Носов В.В., Докичев В.А., Бабаев Э.Р., Роговина С.З., Берлин А.А., Фахреева А.В., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., Воронов М.С., Староверов Д.В., Козловский И.А., Козловский Р.А., Тарасова Н.П., Занин А.А., Кривобородов Е.Г., Каримов О.Х., Флид В.Р., Loginova M.E. Возобновляемые при-
10. Galkina O.S., Rodina L.L. Primary and secondary photochemical transformations of tetrahydro-furan series diazo-ketones. 12th Youth Conference on Organic Chemistry. Ivanovo. December 7–11, 2009. Coll. of abstr. P. 52 (in Russian).
11. Chetvertneva I.A., Teptereva G.A., Shavshukova S.Yu., Konesev V.G. Appearance, develop-ment and improvement of various types of drilling fluids in world and domestic practice. *Istoriya Pedagogika Estestvoznaniya*. 2019. N 2. P. 25–29 (in Russian).
12. Loginova M.E., Movsumzade E.M., Chetvertneva I.A., Shammazov A.M. On velocity profiles of biopolymer drilling fluids. *Ros. Khim. Zhurn.* 2022. V. LXVI. N 3. P. 50–55 (in Russian).
13. Chetvertneva I.A., Karimov O.H., Teptereva G.A., Movsumzade E.M. Development of chemistry and technology of lignin biopolymer. *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastomerov*. 2020. N 1. P. 25–39 (in Russian).
14. Akhtyamov E.K., Shammazov A.M., Kolchina G.Yu., Chetvertneva I.A., Sevostyanova M.V., Movsumzade E.M., Loginova M.E. Types of fibers from natural polymers, possible ways of their synthesis, transformation and properties. *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastomerov*. 2022. N 3–4. P. 49–53 (in Russian).
15. Loginova M.E., Chetvertneva I.A., Movsumzade E.M., Akhtyamov E.K., Chuiko E.V. Renew-able natural raw materials are the basis for obtaining multifunctional biopolymer reagent systems for use in oilfield chemistry. *Izv. Tomsk. Politekh. Univ. Inzhiniring Georesurov*. 2023. V. 334. N 4. P. 117–125 (in Russian).
16. Karimov O.H., Chetvertneva I.A., Kolchina G.Yu., Teptereva G.A., Karimov E.H. Structure and reactivity of plant antioxidants based on oxycoric acids. *Neftegazokhimiya*. 2020. N 2. P. 22–26 (in Russian).
17. Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Ismakov R.A. Wood products as an alternative to petroleum hydrocarbons *NefteGazoKhimiya*. 2019. N 3–4. P. 35–40 (in Russian).
18. Tsareva M.A. On the structure of the hemicellulose component of the cell walls of fruit and vegetable raw materials. *Khim. Rastit. Syr'ya*. 2022. N 1. P. 35–52 (in Russian).
19. Structure and physico-chemical properties of celluloses and nanocomposites based on them. Ed. by L.A. Alyoshina, V.A. Gurtova, N.V. Melekh. Petrozavodsk: Izd. PetrGU. 2014. 240 p. (in Russian).
20. Evstifeev E.N., Nesterov A.A. Development of modified lignosulfone-comrades *Izv. Vuzov. Sev.-Kavk. region. Estestv. Nauki*. 2006. N 4. P. 48–53 (in Russian).
21. Modern technologies in oil and gas business. Sb. tr. Ufa: Izd. UGNTU. 2013. 21 p. (in Russian).
22. Chetvertneva I.A., Teptereva G.A., Movsumzade E.M., Karimov O.H., Loginova M.E. Prospects for the use of wood processing products. М.: Obrakademnauka. 2021. 136 p. (in Russian).
23. Chetverneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babae E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M. Use of pentosan-containing fraction of neutral lignosulfonates for obtaining furane derivatives. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 2. P. 73–80. DOI:10.6060/ivkkt.20216402.6300
24. Teptereva G.A., Pakhomov S.I., Chetvertneva I.A., Karimov E.H., Egorov M.P., Movsumzade E.M., Evstigneev E.I., Vasiliev A.V., Sevastyanova M.V., Voloshin A.I., Nifantsev N.E., Nosov V.V., Dokichev V.A., Babaev E.R., Rogovina S.Z., Berlin A.A., Fakhreeva A.V., Baulin O.A.,

- родные сырьевые ресурсы, строение, свойства, перспективы применения. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 9. С. 4-121. DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
25. Четвертнева И.А., Каримов О.Х., Тептерева Г.А., Бабаев Э.Р., Тивас Н.С., Мовсумзаде Э.М. Компоненты древесины как источники пентозансодержащего сырья для синтеза полезных соединений, продуктов и реагентов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 107-115. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
26. Ахтямов Э.К., Шаммазов А.М., Четвертнева И.А., Севостьянова М.В., Каримов О.Х., Логинова М.Е., Мовсумзаде Э.М., Колчина Г.Ю. Исторические факты зарождения материалов и их свойств из возобновляемого сырья. *Нефтегазохимия*. 2022. № 4. С. 43-47.
27. Luz G., Sousa B., Guedes A. Biocides Used as Additives to Biodiesels and Their Risks to the Environment and Public Health: A Review. *Molecules*. 2018. V. 23. N 10. P. 2698-2703.
28. Варфоломеев С.Д., Моисеев И.И., Мясоедов Б.Ф. Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты. *Вестн. РАН*. 2009. Т. 79. № 7. С. 595-604.
29. Kahrilas G., Biotevogel J., Stewan P. Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. N 12. P. 16-32.
30. Sieger W., Lee P.H. Microbial Problem Solving with Cost Effective and Biodegradable Biocide in the Oil and Gas Industry. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Kuala-Lumpur. Malaysia. 2002. 39 p.
31. Бухарев Г.М. Экспресс-метод для определения эффективности биоцида. *Авиац. матер. и технол.* 2016. № S2 (44). С. 22-26.
32. Карпов К.А., Зачиняева А.В., Геряинов Е.С. Исследование биоцидных свойств присадки к смазочным материалам МКФ-18НТ. *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 595-600.
- Kolchina G.Yu., Voronov M.S., Staroverov D.V., Kozlovsky I.A., Kozlovsky R.A., Tarasova N.P., Zanin A.A., Krivoborodov E.G., Karimov O.Kh., Flid V.R., Loginova M.E. Renewable natural raw materials. structure, properties, application prospects. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 9. P. 4-121 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216409.6465.
25. Chetvertneva I.A., Karimov O.Kh., Teptereva G.A., Babayev E.R., Tivas N.S., Movsumzade E.M. Wood components as sources of pento-containing raw materials for synthesis of useful compounds, products and reagents. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 3. P. 107-115 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6363.
26. Akhtyamov E.K., Shammazov A.M., Chetvertneva I.A., Sevostyanova M.V., Karimov O.H., Loginova M.E., Movsumzade E.M., Kolchina G.Y. Historical facts of the origin of materials and their properties from renewable raw materials. *Neftegazokhimiya*. 2022. N 4. P. 43-47 (in Russian).
27. Luz G., Sousa B., Guedes A. Biocides Used as Additives to Biodiesels and Their Risks to the Environment and Public Health: A Review. *Molecules*. 2018. V. 23. N 10. P. 2698-2703.
28. Varfolomeev S.D., Moiseev I.I., Myasoedov B.F. Energy sources from renewable raw materials. Chemical aspects. *Vestn. RAN*. 2009. V. 79. N 7. P. 595-604 (in Russian).
29. Kahrilas G., Biotevogel J., Stewan P. Biocides in Hydraulic Fracturing Fluids: A Critical Review of Their Usage, Mobility, Degradation, and Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* 2015. V. 49. N 12. P. 16-32.
30. Sieger W., Lee P.H. Microbial Problem Solving with Cost Effective and Biodegradable Biocide in the Oil and Gas Industry. SPE International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production. Kuala-Lumpur. Malaysia. 2002. 39 p.
31. Bukharev G.M. Express method for determining the effectiveness of a biocide. *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2016. N S2 (44). P. 22-26 (in Russian).
32. Karpov K.A., Zachinyayeva A.V., Geryainov E.S. Investigation of biocidal properties of additives to lubricants MKF-18NT. *Neftekhimiya*. 2019. V. 59. N 5. P. 595-600 (in Russian).

Поступила в редакцию 22.05.2023

Принята к опубликованию 06.11.2023

Received 22.05.2023

Accepted 06.11.2023