

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC SUBSTANCES**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209>



УДК 547.464.7

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Гетерогенно-каталитическое восстановление  
замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов**

**А.И. Мусин<sup>1</sup>, Ю.Г. Борисова<sup>2,✉</sup>, Г.З. Раскильдина<sup>2</sup>, Р.Р. Даминев<sup>2</sup>,  
А.Р. Давлетшин<sup>2</sup>, С.С. Злотский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химических технологий и инжиниринга Уфимского государственного нефтяного технического университета, Стерлитамак, 453118 Россия

<sup>2</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: [yulianna\\_borisova@mail.ru](mailto:yulianna_borisova@mail.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Изучить гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии металло-содержащих катализаторов (Pt/Re, Pd/C, «Ni на кизельгуре», Ni/Mo).

**Методы.** Для определения качественного и количественного состава реакционных масс были использованы следующие методы анализа: газожидкостная хроматография (на аппаратно-программном комплексе «Кристалл 2000»), масс-спектропия (на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000М» с базой NIST 2012), и спектропия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектропия) (на приборе «BrukerAM-500» с рабочими частотами 500 и 125 МГц).

**Результаты.** Гидрированием замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов, полученных конденсацией карбонильных соединений с параформом с использованием серной кислоты, синтезированы гетероциклические спирты в присутствии металлосодержащих катализаторов с конверсией исходных кетонов 60–90% и селективностью образования целевых продуктов 70–90%. Вещества проанализированы и доказаны методами газожидкостной хроматографии, масс-спектрометрии и ЯМР-спектропии.

**Выводы.** Установлено, что лучшим катализатором восстановления замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов является Pd/C, позволяющий достичь высокой селективности образования соответствующих гетероциклических спиртов при конверсии исходных кетонов 60–90%.

**Ключевые слова:** гидрирование, 5-ацил-1,3-диоксаны, гетероциклические спирты катализаторы Pt/Re, Pd/C, «Ni на кизельгуре», Ni/Mo

*Для цитирования:* Мусин А.И., Борисова Ю.Г., Раскильдина Г.З., Даминев Р.Р., Давлетшин А.Р., Злотский С.С. Гетерогенно-каталитическое восстановление замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов. *Тонкие химические технологии.* 2022;17(3):201–209. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209>

## RESEARCH ARTICLE

# Heterogeneous catalytic reduction of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes

Airat I. Musin<sup>1</sup>, Yulianna G. Borisova<sup>2,✉</sup>, Gul'nara Z. Raskil'dina<sup>2</sup>, Rustem R. Daminev<sup>2</sup>, Artur R. Davletshin<sup>2</sup>, Simon S. Zlotskii<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemical Technology and Engineering, Ufa State Petroleum Technological University, Sterlitamak, 453118 Russia

<sup>2</sup>Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, 450064 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [yulianna\\_borisova@mail.ru](mailto:yulianna_borisova@mail.ru)

### Abstract

**Objectives.** To study the hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes in the presence of metal-containing catalysts (Pt/Re, Pd/C, Ni/kieselguhr, and Ni/Mo).

**Methods.** In order to determine the qualitative and quantitative composition of the reaction masses, the following analysis methods were used: gas-liquid chromatography (using the Kristall 2000 hardware complex); mass-spectroscopy (using Chromatec-Kristall 5000M device with NIST 2012); nuclear magnetic resonance (NMR) spectrometry (using Bruker AM-500 device with operating frequencies of 500 and 125 MHz).

**Results.** Hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes obtained by condensation of carbonyl compounds with paraformaldehyde and sulfuric acid was used to synthesize heterocyclic alcohols in the presence of metal-containing catalysts with a conversion of the initial ketones of 60–90% and a formation selectivity of target products of 70–90%. Substances were analyzed and confirmed by gas-liquid chromatography, mass spectrometry and NMR spectroscopy.

**Conclusions.** The best catalyst for the reduction of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes is Pd/C. By using this catalyst, it is possible to achieve a high selectivity for the formation of the corresponding heterocyclic alcohols at a conversion rate of the initial ketones of 60–90%.

**Keywords:** hydrogenation, 5-acyl-1,3-dioxanes, heterocyclic alcohols, catalysts Pt/Re, Pd/C, Ni/kieselguhr, Ni/Mo

**For citation:** Musin A.I., Borisova Yu.G., Raskil'dina G.Z., Daminev R.R., Davletshin A.R., Zlotskii S.S. Heterogeneous catalytic reduction of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2022;17(3):201–209 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2022-17-3-201-209>

## ВВЕДЕНИЕ

Оксиметил-1,3-диоксациклоалканы и их производные – простые и сложные эфиры, тиоэфиры и др. применяются в качестве ингибиторов коррозии, химических средств защиты растений, а также проявляют различную биологическую активность [1–3].

Основным методом получения спиртов, содержащих циклоацетальный фрагмент, является конденсация 1,1,1-триоксиметилалканов с карбонильными соединениями [4, 5]. Однако в ряде случаев необходимы вторичные 1,3-диоксациклоалкановые спирты, поэтому предложено их получать восстановлением кето-группы в 5-ацил-1,3-диоксанах гидридами металлов [6]. В то же время для препаративного синтеза в промышленных условиях этот метод гидрирования малоприменим.

В связи с этим в настоящей работе изучено гетерогенно-каталитическое восстановление замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии различных металлосодержащих катализаторов (Pd/C, «Ni на кизельгуре», Pt/Re, Ni/Mo).

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Анализ реакционных масс и запись масс-спектров соединений осуществляли на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000М» (СКБ «Хроматэк», Россия) с базой NIST 2012 (*National Institute of Standards and Technology*, США). Условия анализа: капиллярная кварцевая колонка длиной 30 м, длительность анализа – 20 мин, температура источника ионов – 260 °С, температура переходной линии – 300 °С, диапазон сканирования – 30–300 Да, давление – 37–43 мТорр, газ-носитель – гелий, скорость нагрева – 20 град/мин. Для получения масс-спектров соединений использовали метод ионизации электронным ударом (энергия ионизации 70 эВ). Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР)  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали на спектрометре «Bruker AM-500» (*Bruker Corporation*, США) с рабочими частотами 500 и 125 МГц, соответственно; растворитель –  $\text{CDCl}_3$ . Химические сдвиги приведены по шкале  $\delta$  (м.д.) относительно тетраметилсилана как внутреннего стандарта. Константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ ) приведены в Гц.

Исходные кетоны 1–5 были получены по ранее представленной методике [7].

1-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)этанол 1.  $T_{\text{кип}} = 99\text{--}101$  °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.92 с (3H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 2.22 с (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3.45 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.6$ ), 4.24 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.6$ ), 4.70 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.1$ ), 4.74 д

(1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.0$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 18.28 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 26.96 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 51.15 (C), 71.22 (2  $\text{CH}_2$ ), 94.55 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 208.92 (C=O).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 144 (2) [ $\text{M}^+$ ], 114 (30), 84 (10), 72 (40), 69 (50), 57 (30), 43 (100).

1-(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)этанол 2.  $T_{\text{кип}} = 110\text{--}112$  °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.75 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J = 7.6$ ), 1.48 кв (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J = 7.6, 15.3$ ), 2.25 с (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3.57 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.5$ ), 4.32 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.5$ ), 4.68 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.0$ ), 4.88 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 5.9$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 7.78 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 25.08 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 26.98 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 51.10 (C), 71.95 (2  $\text{CH}_2$ ), 94.17 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 208.91 (C=O).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 158 (1) [ $\text{M}^+$ ], 128 (10), 99 (5), 83 (30), 71 (7), 67 (10), 57 (20), 43 (100).

1-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанол 3.  $T_{\text{кип}} = 129\text{--}131$  °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 0.9 д (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $J = 7.0$ ), 1.00 д (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ,  $J = 7.0$ ), 1.63 м (2H,  $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 2.27 с (3H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 3.48 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.5$ ), 4.34 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.4$ ), 4.62 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.0$ ), 4.98 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 16.02 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 26.94 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 29.29 ( $\text{CH}_3\text{CH}$ ), 51.18 (C), 71.76 (2  $\text{CH}_2$ ), 94.12 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 209.93 (C=O).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 158 (2) [ $\text{M}^+$ ], 12 (50), 110 (20), 99 (30), 86 (70), 83 (80), 71 (20), 57 (40), 43 (100).

1-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)пропан-1-он 4.  $T_{\text{кип}} = 129\text{--}131$  °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.05 т (3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $J = 7.2$ ), 1.33 с (3H,  $\text{CH}_3\text{C}$ ), 2.25 кв (3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ,  $J = 7.5, 12.0$ ), 3.46 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.2$ ), 4.32 д (2H, 2  $\text{CCH}_2$ ,  $J = 11.0$ ), 4.62 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.0$ ), 4.98 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 6.1$ ). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 9.77 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ), 16.33 ( $\text{CH}_3\text{C}$ ), 29.94 ( $\text{CH}_2\text{CO}$ ), 51.13 (C), 73.76 (2  $\text{CH}_2$ ), 94.12 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 209.92 (C=O).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 158 (1) [ $\text{M}^+$ ], 110 (25), 99 (60), 86 (30), 83 (40), 71 (20), 57 (40), 43 (100).

(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)(фенил)метанол 5.  $T_{\text{кип}} = 156\text{--}157$  °С (1 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.34 с (3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.78 д (2H, 2  $\text{CH}_2$ ,  $J = 11.2$ ), 4.44 д (2H, 2  $\text{CH}_2$ ,  $J = 11.3$ ), 4.84 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 5.0$ ), 4.98 д (1H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $J = 5.2$ ), 7.4–7.8 м (5H, Ph-). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 18.93 ( $\text{CH}_3$ ), 47.56 (C), 73.34 (2  $\text{CH}_2$ ), 91.91 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 205.43 (C=O).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн}}$ , %): 206 (1) [ $\text{M}^+$ ], 188 (20), 176 (40), 108 (100), 87 (20), 81 (90), 55 (60).

## Общая методика гидрирования кетонов 1–5

Для исследования процесса гидрирования кетонов с получением спиртов использовались

распространенные и доступные в нефтехимической промышленности каталитические системы гидропроцессов [8, 9].

В работе использовались промышленно доступные катализаторы: Pd, нанесенный на активированный уголь, — марка катализатора ПК-400 с содержанием Pd 2 мас. % (Редкинский катализаторный завод, Россия); «Ni на кизельгуре» — основной карбонат никеля на кизельгуре с добавкой графита (Синтез-Каустик, Россия) с содержанием Ni 45 мас. %; Pt/Re катализатор, нанесенный на оксид алюминия, марка катализатора РБ-44У (Олкат, Россия) с содержанием Pt 0.25 мас. % и Re 0.4 мас. %; бифункциональный Ni/Mo катализатор, нанесенный на оксид алюминия, марка катализатора ТК-743 (Хальдор Тонсе, Дания) с содержанием Ni 5 мас. % и Mo 25 мас. %).

Используемые каталитические системы хорошо зарекомендовали себя при гидрировании примесей ацетилена и карбонильных соединений, в процессе гидрокрекинга и др. [8–14] (табл. 1).

Для гидрирования использовалась проточная каталитическая установка «Катакон» (Катакон, Россия), состоящая из металлического реактора с нагревательной рубашкой, бюреткой для подачи сырья, автоматического насоса и блока управления. Рабочие параметры установки: объем реакционной зоны 15 см<sup>3</sup>, диапазон температур 50–600 °С, давление до 100 атм.

В проточный реактор объемом 15 см<sup>3</sup> загружали необходимый катализатор (Pd/C, «Ni на кизельгуре»,

Pt/Re, Ni/Mo). Активацию катализатора проводили в токе азота или водорода при 350–450 °С. Далее при охлаждении реактора до 200 °С со скоростью 0.27 мл/мин подавали 15 мл кетона и водород со скоростью 0.230 мл/мин. Давление устанавливали на уровне 8 атм. Полученный катализат отфильтровывали и упаривали.

По данной методике гидрирования получены следующие спирты:

1-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)этанол **6**.  $T_{кип} = 105–106$  °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.83 с (3H, CH<sub>3</sub>C), 1.14 д (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 6.5$ ), 2.22 с (3H, CH<sub>3</sub>CO), 3.45 дд (2H, 2 CCH<sub>2</sub>,  $J = 11.4, 11.5$ ), 3.75 д (1H, CHOH,  $J = 11.4$ ), 4.24 дд (2H, 2 CCH<sub>2</sub>,  $J = 11.6, 11.2$ ), 4.70 д (1H, CH<sub>a</sub>O,  $J = 6.1$ ), 4.74 д (1H, CH<sub>o</sub>O,  $J = 6.0$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 14.28 (CH<sub>3</sub>C), 18.47 (CH<sub>3</sub>C), 26.96 (CH<sub>3</sub>CO), 39.66 (C), 69.44 (CH), 71.43 (CCH<sub>2</sub>), 71.92 (CCH<sub>2</sub>), 94.55 (CH<sub>2</sub>O).

Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{отн}$ , %): 146 (2) [M<sup>+</sup>], 98 (10), 86 (20), 72 (100), 57 (95), 43 (90).

1-(5-Этил-1,3-диоксан-5-ил)этанол **7**.  $T_{кип} = 122–123$  °С (3 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.8 т (3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>,  $J = 11.9$ ), 1.15 д (1H, CH<sub>3</sub>CH,  $J = 6.5$ ), 1.42–1.55 м (2H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 3.75 дд (2H, 2 CCH<sub>2</sub>,  $J = 11.7, 11.4$ ), 3.88 д (1H, CHOH,  $J = 11.6$ ), 4.08 дд (2H, CCH<sub>2</sub>,  $J = 6.8, 10.5$ ), 4.75 д (1H, CH<sub>a</sub>O,  $J = 6$ ), 4.85 д (1H, CH<sub>o</sub>O,  $J = 6.0$ ). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 8.49 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 17.49 (CH<sub>3</sub>CH), 26.81 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>),

Таблица 1. Физико-химические и текстурные характеристики используемых каталитических систем  
Table 1. Physicochemical and textural characteristics of the catalytic systems used

№	Показатель Indicator	Катализатор Catalyst			
		Pd/C	«Ni на кизельгуре» Ni/kieselguhr	Pt/Re	Ni/Mo
1	Содержание металла, мас. % Metal content, wt %	2	45	0.25–0.4	5–25
2	Размер гранул, мм Granule size, mm	2.8–5.5	4.0–5.0	1.6	1.5–3.0
3	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup> Bulk density, g/cm <sup>3</sup>	0.52–0.6	1.0–1.3	0.69–0.72	0.58–0.65
4	Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г Specific surface area, m <sup>2</sup> /g	230	280	170–210	180
5	Размер частиц металла, нм Metal particle size, nm	1.5–2	6–8	4–6	4–6
6	Объем пор, см <sup>3</sup> /г Pore volume, cm <sup>3</sup> /g	0.5	0.6	0.5	0.85–0.96

37.74 (C), 68.38 (СНОН), 73.46 (ССН<sub>2</sub>), 74.13 (ССН<sub>2</sub>), 94.05 (СН<sub>2</sub>О).

Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 160 (≤1) [M<sup>+</sup>], 98 (10), 86 (60), 72 (100), 57 (95), 43 (90).

1-(5-Изопропил-1,3-диоксан-5-ил)этанол **8**. *T*<sub>кип</sub> = 131–132 °С (2 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (СDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 0.9 д (3Н, СН<sub>3</sub>СН, *J* = 9.1), 1.00 д (3Н, СН<sub>3</sub>СН, *J* = 7), 1.27 д (1Н, СН<sub>3</sub>СН, *J* = 6.5), 1.73–1.81 м (2Н, СН<sub>3</sub>СН), 3.72 дд (2Н, ССН<sub>2</sub>, *J* = 6.0, 11.0), 4.00 д (1Н, СНОН, *J* = 11.6), 4.12 дд (2Н, ССН<sub>2</sub>, *J* = 6.6, 11.5), 4.67 д (1Н, СНО, *J* = 5.8), 4.88 д (1Н, СНО, *J* = 5.8). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (СDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 16.02 (СН<sub>3</sub>СН), 19.27 (СН<sub>3</sub>СН), 26.91 (СН<sub>3</sub>СО), 39.17 (C), 68.44 (СНОН), 72.41 (ССН<sub>2</sub>), 72.66 (ССН<sub>2</sub>), 94.14 (СН<sub>2</sub>О).

Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 160 (2) [M<sup>+</sup>], 72 (60), 57 (50), 45 (30), 43 (70), 39 (20), 32 (100).

1-(5-Метил-1,3-диоксан-5-ил)пропан-1-ол **9**. *T*<sub>кип</sub> = 114–116 °С (2 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (СDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.02 т (3Н, СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>, *J* = 7.5), 1.33 с (3Н, СН<sub>3</sub>С), 2.12 д (1Н, СНО, *J* = 8.0), 2.23 д (1Н, СНО, *J* = 8.1), 3.98 д (1Н, СНОН, *J* = 11.4), 4.32 дд (4Н, 2 ССН<sub>2</sub>, *J* = 11.0, 7.0), 4.77 д (1Н, СНО, *J* = 6.0), 4.94 д (1Н, СНО, *J* = 6.1). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (СDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 11.77 (СН<sub>3</sub>СН<sub>2</sub>), 16.35 (СН<sub>3</sub>С), 27.93 (СНО, СО), 39.17 (C), 68.42 (СНОН), 72.47 (ССН<sub>2</sub>), 74.61 (ССН<sub>2</sub>), 94.12 (СН<sub>2</sub>О).

Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 160 (1) [M<sup>+</sup>], 99 (60), 86 (80), 71 (40), 57 (70), 43 (100).

5-Метил-1,3-диоксан-5-ил-(фенил)метанол **10**. *T*<sub>кип</sub> = 163–165 °С (1 мм рт. ст.). Бесцветная жидкость. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н (СDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 1.06 с (3Н, СНО), 3.79 дд (2Н, ССН<sub>2</sub>, *J* = 11.7, 11.4), 3.94 д (1Н, СНОН, *J* = 11.0), 4.08 дд (2Н, ССН<sub>2</sub>, *J* = 6.8, 10.5), 4.88 д (1Н,

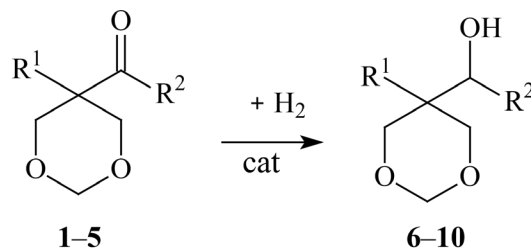
СНО, *J* = 5.2), 4.92 д (1Н, СНО, *J* = 5.2), 7.2–7.8 м (5Н, Ph-). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С (СDCl<sub>3</sub>, δ, м.д.): 18.81 (СНО), 39.51 (C), 73.32 (2 СНО), 75.31 (СНО), 91.94 (СНО), 129.44–139.22 (Ph-).

Масс-спектр, *m/z* (*I*<sub>отн</sub>, %): 208 (1) [M<sup>+</sup>], 108 (100), 104 (60), 87 (20), 55 (60).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее [7] нами было показано, что в токе водорода в присутствии катализатора Pd/C 5-ацил-1,3-диоксаны восстанавливаются до соответствующих гетероциклических спиртов. Продолжая эти работы, мы изучили гидрирование гетероциклических кетонов **1–5** в присутствии ряда промышленных металлосодержащих катализаторов: Pd/C, «Ni на кизельгуре», Pt/Re или Ni/Mo.

Среди изученных катализаторов (табл. 2) лучший результат показал Pd/C, который используется



R<sup>1</sup> = СН<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = СН<sub>3</sub> (**1, 6**), R<sup>1</sup> = С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = СН<sub>3</sub> (**2, 7**)  
R<sup>1</sup> = *i*-С<sub>3</sub>Н<sub>7</sub>, R<sup>2</sup> = СН<sub>3</sub> (**3, 8**), R<sup>1</sup> = СН<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = С<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> (**4, 9**)  
R<sup>1</sup> = СН<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph (**5, 10**)

Схема 1. Гидрирование 5-ацил-1,3-диоксанов.  
Scheme 1. Hydrogenation of 5-acyl-1,3-dioxanes.

**Таблица 2.** Гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов **1–5** в присутствии различных катализаторов. Условия синтеза: температура 200 °С, продолжительность реакции 1 ч, мольное соотношение кетон/Н<sub>2</sub> = 1 : 6

**Table 2.** Hydrogenation of substituted 5-acyl-1,3-dioxanes **1–5** in the presence of various catalysts. Synthesis conditions: 200 °С, reaction time = 1 h, molar ratio of ketone/Н<sub>2</sub> = 1 : 6

Исходные соединения Starting compounds	Продукты реакции Reaction products	Катализатор / Catalyst							
		Pd/C		Pt/Re		«Ni на кизельгуре» Ni/kieselguhr		Ni/Mo	
		<i>K</i> *, %	<i>S</i> *, %	<i>K</i> , %	<i>S</i> , %	<i>K</i> , %	<i>S</i> , %	<i>K</i> , %	<i>S</i> , %
<b>1</b>	<b>6</b>	80	98	70	95	50	85	40	95
<b>2</b>	<b>7</b>	90	95	50	95	40	80	40	90
<b>3</b>	<b>8</b>	80	95	40	95	30	80	20	95
<b>4</b>	<b>9</b>	60	95	50	80	30	60	30	80
<b>5</b>	<b>10</b>	65	95	40	70	25	75	20	70

Примечание: *K* – конверсия, %; *S* – селективность, %.  
Note: *K* is a conversion, %; *S* is a selectivity, %.



в процессах восстановления непредельных и карбонильных соединений [15–19]. Конверсия на Pt- и Ni-катализаторах в 1.5–2.5 раза ниже, тогда как селективность во всех случаях составляет более 70%.

На конверсию кетонов 1–5 также влияют заместители с разным строением у карбонильной группы и в 5-ом положении 1,3-диоксанового цикла. Этильный и фенильный радикалы у С=О группы снижают конверсию соединений 4 и 5. Активность кетонов 2 и 3, содержащих в 5-ом положении этильную или изопропилную группы, незначительно уменьшается по сравнению с производным метилэтилкетона 1.

Отметим, что при гидрировании кетона 5 не обнаружено продуктов полного или частичного восстановления ароматического ядра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гетерогенный катализатор Pd/C позволяет восстановить 5-ацил-1,3-диоксаны до соответствующих спиртов с селективностью более 95%. Катализаторы, содержащие Ni в этом процессе, существенно менее активны.

### Благодарности

Исследование проводилось при финансовой поддержке конкурса лидерских проектов Уфимского государственного нефтяного технического университета на 2022 год № 15-2-22.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ингибиторы коррозии*: в 2 т. Т. 2. Гафаров Н.А., Кушнаренко В.М., Бугай Д.Е. *Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтегазопромыслового оборудования*. М.: Химия; 2002. 367 с.
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Yu.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(5):712–720. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050122>
3. Кузьмина У.Ш., Раскильдина Г.З., Ишметова Д.В. Сахабутдинова Г.Н., Джумаев Ш.Ш., Борисова Ю.Г., Вахитова Ю.В., Злотский С.С. Цитотоксическая активность гетероциклических соединений, содержащих гем-дихлорциклопропановый и/или 1,3-диоксациклоалкановый фрагменты, в отношении клеток линии SH-SY5Y. *Химико-фармацевтический журнал*. 2021;55(12):27–32. <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-12-27-32>

## Acknowledgments

The study was supported by Ufa State Petroleum Technological University Leadership Project Competition for 2022, No. 15-2-22.

### Вклад авторов

- А.И. Мусин** – проведение исследований, обзор публикаций по теме статьи;  
**Ю.Г. Борисова** – сбор и обработка материала, написание текста статьи;  
**Г.З. Раскильдина** – статистическая обработка;  
**А.Р. Давлетшин** – обработка материала;  
**Р.Р. Даминев** – консультации по вопросам планирования, методологии и реализации исследования;  
**С.С. Злотский** – разработка концепции научной работы, критический пересмотр с внесением ценного интеллектуального содержания.

### Authors' contributions

- A.I. Musin** – conducting research, literature review on the topic of the article;  
**Yu.G. Borisova** – collection and processing of the material, writing the text of the article;  
**G.Z. Raskil'dina** – statistical processing;  
**A.R. Davletshin** – processing of the material;  
**R.R. Daminev** – consultation on planning, methodology, and research implementation;  
**S.S. Zlotskii** – development of the concept of scientific work, critical revision with the introduction of valuable intellectual content.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## REFERENCES

1. Gafarov N.A., Kushnarenko V.M., Bugai D.E. *Ingibitory korrozii*: v 2 t. T. 2. *Diagnostika i zashchita ot korrozii pod napryazheniem neftegazopromyslovogo oborudovaniya* (*Corrosion Inhibitors: in 2 v. V. 2. Diagnostics and Protection against Corrosion under Stress of Oil and Gas Equipment*). Moscow: Khimiya; 2002. 367 p. (in Russ.).
2. Yakovenko E.A., Baimurzina Yu.L., Raskil'dina G.Z., Zlotskii S.S. Synthesis and herbicidal and antioxidant activity of a series of hetero- and carbocyclic derivatives of monochloroacetic acid. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020;93(5):712–720. <https://doi.org/10.1134/S1070427220050122>
3. Kuz'mina, U.S., Raskil'dina, G.Z., Ishmetova, D.V., et al. Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments. *Pharm. Chem. J.* 2022;55(12):1293–1298. <https://doi.org/10.1007/s11094-022-02574-6>

4. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н. Простые эфиры и ацетали – перспективные продукты нефтехимии из возобновляемого сырья. *Нефтехимия*. 2015;55(1):3–24. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>
5. Samoilov V., Goncharova A., Zarezin D., Kniازهva M., Ladesov A., Maximov A. Bio-based solvents and gasoline components from renewable 2,3-butanediol and 1,2-propanediol: synthesis and characterization. *Molecules*. 2020; 25(7):1723. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>
6. Zlotskij S.S., Lesnikova E.T., Rachmankulov D.L., Timpe H.-J. Synthese von 5-Hydroxyalkyl- und 5-Alkenyl-1,3-dioxanen. *Z. Chem.* 1990;30(8):281–282. <https://doi.org/10.1002/zfch.19900300804>
7. Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Якупов Н.В., Раскильдина Г.З., Даминев Р.Р., Злотский С.С. Гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов в присутствии катализатора Pd/C. *Журн. общей химии*. 2021;91(9):1328–1332.
8. Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Промышленные катализаторы гидрирования оксидов углерода. *Катализ в промышленности*. 2012;(5):36–55.
9. Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions. *Platinum Metals Rev.* 2011;55(3):154–169. <https://doi.org/10.1595/147106711X577274>
10. Khazipova A.N., Grigor'eva N.G., Korzhova L.F., Kutepov B.I. Hydrogenation of  $\alpha$ -methylstyrene linear dimers in the presence of Pd- and Ni-containing catalysts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009;82(6):1065–1069. <https://doi.org/10.1134/S1070427209060251>
11. Мироненко Р.М., Лавренов А.В. Очерк по истории каталитического гидрирования органических соединений. От П. Сабатье до В.Н. Ипатьева. *Катализ в промышленности*. 2021;21(4):259–273. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-259-273>
12. Каримов О.Х. Очистка изопрена от ацетиленовых примесей на никелевом катализаторе. *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2019;(1):3–5. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2019-10101>
13. Бельи А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. Современные представления о состоянии платины в нанесенных катализаторах для производства моторных топлив. *Российский Химический Журнал*. 2007;51(4):38–47.
14. Миллан-Агорю М., Рамирес Т., Бермудес Ж.М., Пурон Г., Пинилла Ж.Л. Катализатор переработки тяжелых нефтей и способ его приготовления: Пат. WO2017018905. Application number PCT/RU20 15/000546. Publ. 02.02.2017.
15. Kaluža L. Activity of transition metal sulfides supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in the parallel hydrodesulfurization of 1-benzothiophene and hydrogenation of 1-methyl-cyclohex-1-ene. *React. Kinet. Mech. Cat.* 2015;114(2):781–794. <https://doi.org/10.1007/s1144-014-0809-9>
16. Touchy A.S., Hakim Siddiki S.M., Kon K., Shimizu K. Heterogeneous Pt catalysts for reductive amination of levulinic acid to pyrrolidones. *ACS Catalysis*. 2014;4(9):3045–3050. <https://doi.org/10.1021/CS500757K>
17. Шарова Е.С., Фалеев С.А., Иванчина Э.Д., Гынгазова М.С., Полубоярцев Д.С., Кравцов А.В. Динамика свойств Pt-катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации. *Катализ в промышленности*. 2013;(3):48–53.
18. Mao Z., Gu H., Lin X. Recent advances of Pd/C-catalyzed reactions. *Catalysts*. 2021;11(9):1078. <https://doi.org/10.3390/catal11091078>
- [Original Russian Text: Kuz'mina, U.S., Raskil'dina, G.Z., Ishmetova, D.V., et al. Cytotoxic activity against SH-SY5Y neuroblastoma cells of heterocyclic compounds containing gem-dichlorocyclopropane and/or 1,3-dioxacycloalkane fragments. *Khimiko-Farmatsevticheskii Zhurnal*. 2022;55(12):27–32 (in Russ.). <https://doi.org/10.30906/0023-1134-2021-55-12-27-32>]
4. Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Pet. Chem.* 2015;55(1):1–21. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010107>
- [Original Russian Text: Maximov A.L., Nekhaev A.I., Ramazanov D.N. Ethers and acetals, promising petrochemicals from renewable sources. *Нефтехимия*. 2015;55(1):3–24 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0028242115010104>]
5. Samoilov V., Goncharova A., Zarezin D., Kniازهva M., Ladesov A., Maximov A. Bio-based solvents and gasoline components from renewable 2,3-butanediol and 1,2-propanediol: synthesis and characterization. *Molecules*. 2020; 25(7):1723. <https://doi.org/10.3390/molecules25071723>
6. Zlotskij S.S., Lesnikova E.T., Rachmankulov D.L., Timpe H.-J. Synthese von 5-Hydroxyalkyl- und 5-Alkenyl-1,3-dioxanen. *Z. Chem.* 1990;30(8):281–282. <https://doi.org/10.1002/zfch.19900300804>
7. Борисова Ю.Г., Мусин А.И., Якупов Н.В., Даминев Р.Р., Злотский С.С. Pd/C-катализируемое гидрирование замещенных 5-ацил-1,3-диоксанов. *Журн. общей химии*. 2021;91(9):1619–1622. <https://doi.org/10.1134/S1070363221090036>
8. Golosman E.Z., Efremov V.N. Industrial catalysts for the carbon oxides hydrogenation. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*. 2012;(5):36–55 (in Russ.).
9. Oosthuizen R.S., Nyamori V.O. Carbon nanotubes as supports for palladium and bimetallic catalysts for use in hydrogenation reactions. *Platinum Metals Rev.* 2011;55(3):154–169. <https://doi.org/10.1595/147106711X577274>
10. Khazipova A.N., Grigor'eva N.G., Korzhova L.F., Kutepov B.I. Hydrogenation of  $\alpha$ -methylstyrene linear dimers in the presence of Pd- and Ni-containing catalysts. *Russ. J. Appl. Chem.* 2009;82(6):1065–1069. <https://doi.org/10.1134/S1070427209060251>
11. Mironenko R.M., Lavrenov A.V. An essay on the history of catalytic hydrogenation of organic compounds. From P. Sabatier and V.N. Ipatieff to the present days. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*. 2021;21(4):259–273 (in Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2021-4-259-273>
12. Karimov O.Kh. Purification of isoprene from acetylene impurities on the nickel catalyst. *Promyshlennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov = Industrial Production and Use Elastomers*. 2019;(1):3–5 (in Russ.). <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2019-10101>
13. Belyi A.S., Smolikov M.D., Kir'yanov D.I., Udras I.E. Modern views on the state of platinum in supported catalysts for production of motor fuels. *Russ. J. Gen. Chem.* 2007;77(12):2243–2254. <https://doi.org/10.1134/S1070363207120298>
- [Original Russian Text: Belyi A.S., Smolikov M.D., Kir'yanov D.I., Udras I.E. Modern views on the state of platinum in supported catalysts for production of motor fuels. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*. 2007;51(4):38–47 (in Russ.)]
14. Millan-Agorio M., Ramiere T., Bermudes J.M., Puron G., Pinilla J.L. Crude oil refining catalyst and method of producing same: Pat. Application number PCT/RU20 15/000546. Publ. 02.02.2017.

19. Du R., Zhu C., Zhang P., Fan R. Selective hydrogenation of aromatic aminoketones by Pd/C catalysis. *Synthetic Communications*. 2008;38(17):2889–2897. <https://doi.org/10.1080/00397910801993719>
15. Kaluža L. Activity of transition metal sulfides supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> in the parallel hydrodesulfurization of 1-benzothiophene and hydrogenation of 1-methyl-cyclohex-1-ene. *React. Kinet. Mech. Cat.* 2015;114(2):781–794. <https://doi.org/10.1007/s11444-014-0809-9>
16. Touchy A.S., Hakim Siddiki S.M., Kon K., Shimizu K. Heterogeneous Pt catalysts for reductive amination of levulinic acid to pyrrolidones. *ACS Catalysis*. 2014;4(9):3045–3050. <https://doi.org/10.1021/CS500757K>
17. Sharova E.S., Faleev S.A., Ivanchina E.D., Gingazova M.S., Poluboyartsev D.S., Kravtsov A.V. Dynamics of properties of Pt-reforming catalysts in industrial operation. *Kataliz v promyshlennosti = Catalysis in Industry*. 2013;(3):48–53 (in Russ).
18. Mao Z., Gu H., Lin X. Recent advances of Pd/C-catalyzed reactions. *Catalysts*. 2021;11(9):1078. <https://doi.org/10.3390/catal11091078>
19. Du R., Zhu C., Zhang P., Fan R. Selective hydrogenation of aromatic aminoketones by Pd/C catalysis. *Synthetic Communications*. 2008;38(17):2889–2897. <https://doi.org/10.1080/00397910801993719>

**Об авторах:**

**Мусин Айрат Ильдарович**, аспирант кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», филиал в г. Стерлитамак (453118, Россия, г. Стерлитамак, пр-т Октября, д. 2). E-mail: musin\_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, SPIN-код РИНЦ 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

**Борисова Юлианна Геннадьевна**, к.х.н., преподаватель кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: yulianna\_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, SPIN-код РИНЦ 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>

**Раскильдина Гульнара Зинуровна**, д.х.н., профессор кафедры общей, аналитической и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, SPIN-код РИНЦ 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

**Давлетшин Артур Раисович**, д.т.н., профессор кафедры технологии нефти и газа, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: davletshinar@list.ru. Scopus Author ID 39261319400, ResearcherID AGQ-4852-2022, SPIN-код РИНЦ 7531-4771, <https://orcid.org/0000-0003-4284-5880>

**Даминев Рустем Рифович**, д.т.н., профессор, директор Института нефтегазового инжиниринга и цифровых технологий ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: daminew@mail.ru. Scopus Author ID 15026168000, SPIN-код РИНЦ 3431-0901, <https://orcid.org/0000-0001-8673-5240>

**Злотский Семен Соломонович**, д.х.н., заведующий кафедрой общей, аналитической и прикладной химии ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (450064, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, SPIN-код РИНЦ 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

**About the authors:**

**Airat I. Musin**, Postgraduate Student, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Branch in Sterlitamak (2, Oktyabrya pr., Sterlitamak, 453118, Russia). E-mail: musin\_1995@list.ru. ResearcherID R-9142-2016, RSCI SPIN-code 9573-4624, <https://orcid.org/0000-0002-8662-9680>

**Yulianna G. Borisova**, Cand. Sci. (Chem.), Teacher, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: yulianna\_borisova@mail.ru. Scopus Author ID 56526865000, ResearcherID P-9744-2017, RSCI SPIN-code 3777-0375, <https://orcid.org/0000-0001-6452-9454>



**Gul'nara Z. Raskil'dina**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: graskildina444@mail.ru. Scopus Author ID 56069888400, ResearcherID F-1619-2017, RSCI SPIN-code 2183-3333, <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

**Artur R. Davletshin**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Department of Oil and Gas Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: davletshinar@list.ru. Scopus Author ID 39261319400, ResearcherID AGQ-4852-2022, RSCI SPIN-code 7531-4771, <https://orcid.org/0000-0003-4284-5880>

**Rustem R. Daminev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director, Institute of Oil & Gas Engineering and Digital Technology, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: daminev@mail.ru. Scopus Author ID 15026168000, RSCI SPIN-code 3431-0901, <https://orcid.org/0000-0001-8673-5240>

**Simon S. Zlotskii**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of General, Analytical and Applied Chemistry, Ufa State Petroleum Technological University (1, Kosmonavtov ul., Ufa, 450064, Russia). E-mail: nocturne@mail.ru. Scopus Author ID 6701508202, ResearcherID W-6564-2018, RSCI SPIN-code 6529-3323, <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

*Поступила: 05.04.2022; получена после доработки: 29.04.2022; принята к опубликованию: 13.06.2022.  
The article was submitted: April 05, 2022; approved after reviewing: April 29, 2022; accepted for publication: June 13, 2022.*