

Вестник 



**БАШКИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. Акмуллы**

Главный редактор:

С.Т. Сагитов,
канд. социол. наук.

Редакционная коллегия:

А.А. Фазлыев,
канд. социол. наук;
С.В. Рябова,
канд. пед. наук;
С.А. Гареева,
канд. биол. наук;
З.Д. Батталова,
канд. пед. наук

Ответственный редактор:

З.С. Аманбаева

Адрес редакции:

450008, РБ, г. Уфа,
ул. Октябрьской революции, 3-а,
корп. 1, каб. 305

Тел.: 8 (347) 216-50-15

E-mail: vestnik.bspu@yandex.ru

ISBN 978-5-87978-666-8

© Редакция Вестника
БГПУ им. М. Акмуллы
© Муратов И.М., обложка, 2008

№ 1(62) 2022

Специальный выпуск

Том 1

выходит с 2000 года

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Естественно-математические науки

<i>Абдуллаева Л.Э.</i> МЕЛИОРАНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА	6
<i>Алиева А.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ	12
<i>Астанова А.Д.</i> ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ И ДОБАВОК К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ	19
<i>Ахмедова А.М.</i> ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	25
<i>Большаник П.В.</i> ПРИРОДНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УСТЬ-ТАРСКОГО РАЙОНА	34
<i>Гаджиева Г.Э., Эфендиева К.М.</i> ДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НА С УЧАСТИЕМ ДИЕНОФИЛОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА	38
<i>Галимова Э.М., Цветкова Ю.В.</i> АНАЛИЗ АССОЦИАЦИЙ ПОЛИМОРФНОГО ЛОКУСА <i>rs1801028</i> ГЕНА РЕЦЕПТОРА ДОФАМИНА <i>DRD2</i> С ПОКАЗАТЕЛЯМИ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ВНИМАНИЯ В ВЫБОРКЕ СТУДЕНТОВ	45
<i>Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С.</i> ЦИКЛАНОЛЫ В КАЧЕСТВЕ АЛКИЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ	48
<i>Гасанова К.Ф.</i> ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ (-)- МЕНТОЛА	58
<i>Герайбейли С.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕТКРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА	65
<i>Гулузаде Ф.А.</i> СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОПОЛИОЛОВ	71
<i>Гусейнова Г.А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	78

<i>Джафаров И.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СПИРТОВЫХ КОМПОНЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ	87
<i>Измаилов Р.Н., Ахтарьянова Г.Ф.</i> НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИСТОРИЧЕСКИМИ ОПЫТАМИ ПО ФИЗИКЕ	95
<i>Исмайлова С.В.</i> СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕНТОЛСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ	98
<i>Исмайлова С.В.</i> ОБЩИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕНТОЛА	104
<i>Латыпова З.Б., Шишков Д.С.</i> ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСТАНЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	111
<i>Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г.</i> ВИНИЛСОДЕРЖАЩИЕ СУБСТРАТЫ В РЕАКЦИЯХ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА	116
<i>Мамедбейли Э.Г., Эфендиева К.М.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕНТОЛСОДЕРЖАЩИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ	124
<i>Мамедова И.М., Гасанов А.Г.</i> КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛАНОВ	132
<i>Маркова А.В., Галеев Р.В.</i> ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКАНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ КУМАРИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	142
<i>Пашаева З.Н.</i> ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОЛА	146
<i>Поглазов К.Ю., Сафронов А.М.</i> ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ КУМАРИНА И ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА	153
<i>Проняев В.В.</i> ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ НАШЕГО МИРОЗДАНИЯ С ПОЗИЦИИ МОДЕЛЕЙ ИЗ РАЗНЫХ РАЗДЕЛОВ МАТЕМАТИКИ	158
<i>Сулейманова Э.И.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В БИОМЕДИЦИНЕ	166

<i>Суханова Н.В., Ходжазода С.Р., Аскарьяр М.Х., Алиева Е.З., Ахметзянова А.М.</i>	175
ПОЧВЕННЫЕ ВОДОРОСЛИ И ЦИАНОБАКТЕРИИ НЕПЕЙЦЕВСКОГО ДЕНДРОПАРКА (Г. УФА)	

<i>Фатыхов М.А.</i>	179
ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАРОТЕРМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В НАСЫЩЕННОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ	

ИСКУССТВО И КУЛЬТУРА

<i>Виницкая Н.В., Шевлякова И.А.</i>	183
ОБРАЗЫ ТРАДИЦИОННОЙ НАРОДНОЙ КУЛЬТУРЫ КАК ДУХОВНАЯ ОСНОВА РАЗВИТИЯ ИЗОБРАЗИТЕЛЬНОГО ИСКУССТВА (НА ПРИМЕРЕ ТВОРЧЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ХУДОЖНИКОВ АЛТАЯ)	

<i>Копытина А.В., Порцева П.А.</i>	187
АРХИТЕКТОНИКА КАК ОСНОВА ДИЗАЙН-ПРОЕКТА ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ЦЕЛОСТНОСТИ ИНТЕРЬЕРА	

<i>Кунгурцева Г.Ф., Мухаметов И.Р.</i>	190
ПОПУЛИРИЗАЦИЯ ЛИБЕРАЛЬНО-КОНСЕРВАТИВНЫХ ИДЕЙ ЧЕРЕЗ ИНТЕРАКТИВНЫЙ ДИАЛОГ В ТЕАТРАЛЬНОМ ИСКУССТВЕ	

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПЛОЩАДОК И ЛАБОРАТОРИЙ

<i>Лобанов В.В.</i>	193
СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СУДЕЙСТВА ВЫСТУПЛЕНИЙ В АРТ- ФЕХТОВАНИИ КАК НАПРАВЛЕНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КОЛЛЕКТИВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПЛОЩАДКИ	

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТУРИЗМА

<i>Гильманова Г.Р., Сагитов С.Т., Зайнуллина Г.Р., Хамитова Г.Ч.</i>	199
ДИНАМИКА ПОСЕЩАЕМОСТИ АСКЫНСКОЙ ЛЕДЯНОЙ ПЕЩЕРЫ	

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Общие положения	204
Рекомендуемая структура публикаций	205
Требования к текстовой части статьи	205
Образцы оформления ссылок на литературу	206

Резолюция

**I Национальной научно-практической конференции
«Перспективные направления развития современного образования и науки» в
Башкирском государственном педагогическом университете
им. М. Акмуллы, приуроченной Году науки и технологии**

08-09 февраля 2022 года в г.Уфа состоялась I Национальная научно-практическая конференция «Перспективные направления развития современного образования и науки» в Башкирском государственном педагогическом университете им. М. Акмуллы, приуроченной Году науки и технологии.

Целью конференции является консолидация научного и педагогического сообщества в решении актуальных проблем гуманитарного образования и актуализация проблем современного естественнонаучного и математического образования, поиск путей их решения, обмен педагогическим опытом, обсуждение и распространение результатов новейших педагогических исследований.

Определенные организаторами мероприятия направления неизменно привлекают внимание ученых, педагогов, молодых исследователей из разных стран. Основные направления работы конференции: фундаментальные и прикладные исследования (гуманитарные, естественно-математические, психолого-педагогические науки); искусство и культура; из опыта работы экспериментальных площадок и лабораторий; слово – молодым исследователям.

В Конференции, которая проходила в дистанционном формате, участвовали представители разных городов Российской Федерации. В работе конференции приняли участие более 80 участников, представлено более 200 докладов и научных статей. В рамках программы состоялись пленарное заседание дистанционном формате и секционные заседания в заочной форме.

Участники и организаторы I Национальной научно-практической конференции «Перспективные направления развития современного образования и науки», подводя итоги работы конференции, отмечают, что объявленный в России 2021 год Годом науки и технологий дополнительно способствовал побуждению научных институтов и высших учебных заведений уделить особое внимание развитию и поддержке научной мысли. Помимо естественнонаучной и физико-математической отрасли науки пристальное внимание уделено обсуждению вопросов областях прикладных исследований, педагогики и психологии, других социально-гуманитарных дисциплин. Любая наука действует, существует и развивается для того, чтобы все достижения, которые есть в тех или иных исследованиях, смогли в итоге отразиться на жизнедеятельности каждого конкретного человека, всего общества в целом.

Участники конференции выражают глубокую благодарность Оргкомитету, всем его рабочим группам за проделанную работу.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Естественно-математические науки

УДК 547.541.2.

*Абдуллаева Л.Э., магистр кафедры
«Окружающая среда и нефтяная промышленность»
Азербайджанского государственного университета
нефти и промышленности,
(Баку, Азербайджан)*

МЕЛИОРАНТЫ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Аннотация. В статье показаны перспективы получения и применения мелиорантов на основе отходов промышленных производств, в частности, отходов древесины, илистых осадков озер и сточных вод, строительной пыли известняка, мрамора, магнетита, доломита и др. Представлены основные виды удобрений, применяемых для улучшения физико-химических свойств и повышения плодородия кислых и других типов почв.

Ключевые слова: мелиоранты, удобрения, отходы производства, известняк, мелиорация, доломитовая пыль

Стрессовые климатические условия и последующие изменения в экосистемах, а также интенсификация сельского хозяйства, орошение и внесение больших доз минеральных удобрений приводят к деградации земель и изменению устойчивости выращиваемых культур к вредным организмам, а значит к снижению их продуктивности и получению неполноценного урожая. Особенно острой такая проблема становится для земель в острозасушливых условиях. Для слабогумусированных почв требуются новые ресурсы питания, поэтому идет работа по изучению возможностей применения нетрадиционных удобрений-мелиорантов, физико-химических свойств, действий и последствий природных мелиорантов-сорбентов и иловых осадков после биоочистки сточных вод. Применяя оригинальный ферментно-кавитационный метод, ученые проверяют эффективность удобрения на полупустынных и деградированных землях, предлагают комплексные технические решения по мелиорации.

Недостаток легких почв заключается в том, что они плохо удерживают влагу и легко вымываются – вместе с водой в глубокие слои почвы уходят и внесенные в землю удобрения. Поэтому, прежде чем высаживать на таких почвах культуры, их необходимо улучшить. Производят улучшение путем внесения мелиорантов – органических соединений, смешанной с биогрунтом. И одним из лучших вариантов выступает торф. Его по отношению к почве берут в пропорции 1:1. Если почва кислая, перед внесением данного улучшителя ее обязательно раскисляют, независимо от того какую кислотность имеет сам торф.

Еще одним улучшителем легких почв выступает гидрогель. Обладая уникальной способностью удерживать и постепенно отдавать значительное количество воды, он обеспечивает растения влагой. Вместе с водой накапливает, удерживает и постепенно отдает им удобрения. Способствует процессам аэрации. Гидрогель не токсичен, «работает» при любых температурах, сохраняет свои свойства до 5 лет, разлагается на воду, азот и углекислый газ. Его применение позволяет увеличить интервалы между поливами в 3-5 раз, и обеспечивает экономию поливочной воды от 50 до 60 %. Оберегает культуры от пересыхания, что удобно, если на участок хозяева приезжают только по выходным. При этом вносить гидрогель можно как сплошь, так и непосредственно в

посадочные ямы. Это позволяет не только экономить ресурс, но и обеспечивать отдельные растения комфортными для них условиями обитания.

Для улучшения механического состава тяжелых почв используют цеолит. Пелит, вермикулит и песок. Цеолит повышает легкость, пористость, воздухопроницаемость и рыхлость грунта, он еще и препятствует образованию корки после полива. Хорошо удерживает влагу, аккумулирует удобрения, постепенно отдавая их растениям. Нейтрализует соли тяжелых металлов и избыток нитратов. Перлит не только улучшает механический состав почвы, но, имея нейтральную реакцию, несколько снижает ее кислотность. Вермикулит способен удерживать количество влаги, в 5 раз превышающей его вес. Это позволяет применять его и на глинистых, и на тяжелых болотистых почвах.

Так, в работе [1] отмечается, что основу природных сыпучих минералов глауконита, бентонита и цеолита составляет кремнезём SiO_2 , глинозём Al_2O_3 и другие компоненты; глауконит содержит также K_2O и MgO . Минералы обладают высокими сорбционными и ионообменными свойствами и являются мелиорантами пролонгированного действия. Из аморфного кремнезёма получают кремниевые удобрения.

С каждым годом структура сельского хозяйства сталкивается с проблемой снижения плодородности почвы и чтобы исправить эту ситуацию и привести к нормальному балансу показатель рН верхнего слоя земли, были разработаны специализированные удобрения – мелиоранты. В состав мелиорантов входят вещества, улучшающие механические, физические и биологические свойства земли. Это позволяет в короткие сроки значительно повысить качество почвы. Показатель влаги, наличия минеральных веществ и гумуса приводит к правильному соотношению и позволяет полноценно обеспечить растения всеми необходимыми веществами для отличного роста. Прежде всего в почву входят модифицированные мелиоранты. При смешении с грунтом гранул мелиоранта они создают прекрасную среду, в которой могут развиваться любые сельскохозяйственные культуры, независимо от региона использования земли. Основные функции мелиорантов заключаются в следующем:

а) улучшение качества и структуры верхнего слоя почвы, питание растений кальцием и магнием – двойной эффект;

б) улучшение физических свойств земли, способность лучше удерживать влагу, корневую систему растений и тем самым увеличивать всходы посевов;

в) увеличение эффективности удобрения за счет химического соединения, рост катионно-обменной емкости почвы, регулирование рН показателя, создание источника кальция и магния для растений;

г) общее улучшение биологической картины, повышение количества микроорганизмов, отвечающих за плодородный слой почвы.

Кроме того, использование мелиорантов значительно снижает риск заражения растений различными вредителями, способными снизить урожайность. Наиболее популярными мелиорантами на современном этапе являются Кальциприлл-110-ЛФ и Магниприлл-80-ЛФ, способные выравнивать показатель рН земли до пахотных норм, которые составляют 6,0-6,5.

Целью работы [2] является отбор и анализ наиболее актуальных удобрений-мелиорантов, оценка их применения при мелиорации орошаемых сельскохозяйственных земель. В основе исследования лежали экспериментальные и теоретические методы анализа, обобщения, сравнения данных. Проведенная характеристика удобрений-мелиорантов, используемых для мелиорации сельскохозяйственных угодий, позволила выделить, комплексные удобрения-мелиоранты, в состав которых входят промышленные отходы и природные сорбенты-мелиоранты. Проанализированы нетрадиционные удобрения-мелиоранты, созданные на основе осадка сточных вод с добавлением природного сорбента-мелиоранта. Формулы для определения оптимальных

доз удобрений-мелиорантов на агроландшафт с различной интенсивностью деградационных процессов, позволяющие минимизировать технологические процессы с большей экономической эффективностью. На участках с низкой интенсивностью процессов деградации следует вносить 100 г/м² (или 1 т/га), в среднем – 350 г/м² (или 3,5 т/га), при высокой интенсивности процессов деградации – 850 г/га. (или 8,5 т/га).

В работе [3] рассмотрены различные аспекты применения специальных органических мелиорантов на мелиоративных грунтах легкого гранулометрического состава. Оптимизация комплексных свойств рекультивированного слоя песчаной почвы под действием удобрения-мелиоративного состава оказалась более эффективной, чем при использовании немодифицированного торфа и навоза на фоне внесения минеральных удобрений. Урожайность почвы в год внесения мелиорантов достигла 4,0-4,8 т/га кормовых единиц при эффективности окупаемости 1 т мелиоранта, равной 110-200 кг зеленой массы вико-овсяной смеси и получении 2,12 т/га зерна ячменя в последствии. Отмечено значительное улучшение гумусового статуса, значения рН, содержания подвижных форм элементов питания в рекультивированной почве, а также ее биологической активности.

В работе [4] рассматривается процесс распределения жидких мелиорантов на поверхности их нанесения с помощью устройства для внесения жидких мелиорантов. Само устройство крепится к рабочему органу обработки почвы – рубочной стойке культиватора-глубокорыхлителя. Для определения качества распыляемой жидкости и ее распределения на поверхности нанесения были проведены лабораторные исследования. Исследования были направлены на определение оптимального размера диаметров отверстий устройства для создания качественного факела распыления газожидкостной струи мелиорантов. В ходе экспериментов было выявлено, что рациональные диаметры внешнего (D) и внутреннего (d) трубопроводов устройства для внесения жидких мелиорантов составляют D = 7 мм, d = 5 мм.

Рост заболеваемости ризоманией (вирус некротической желтой жилки свеклы, передаваемый *Polymyxa betae*), впервые наблюдавшийся на сахарной свекле 25 лет назад. Обозначено влияние этого заболевания на урожайность, процесс заражения, распространение, биологию и динамику заражения сахарной свеклы *P. betae*. Показано влияние мелиорантов на этот процес [5].

В работе [6] рассматривается влияние новых мелиорантов на качественный и количественный состав микрофлоры подзолистой песчаной почвы и рост саженцев сосны. Выявлена активизация микробиологических процессов и роста растений на мелиорированных участках.

Отмечается, что загрязнение почвы бензином сопровождается сильным негативным воздействием на растения из-за изменения его физико-химических свойств, в основном из-за повышения гидрофобности и заполнения капилляров почвы бензином и прямого токсического действия нефтяных углеводородов. Цеолит (клиноптилолит) – экологически безопасный эффективный мелиорант для рекультивации и восстановления загрязненных почв. В статье [7] представлены данные о влиянии различных концентраций бензина в почве на рост и развитие пшеницы с использованием цеолитного мелиоранта. Показано, что внесение цеолита в загрязненную бензином почву оказывает значительный мелиоративный эффект и улучшает развитие тест-культур.

В работе [8] изучено влияние мелиорантов фракций тяжелых металлов на песчаные дерново-подзолистые почвы.

Сообщается [9], что применение удобрений в овощеводстве в России всегда было высокоэффективным, увеличивая урожай овощных культур на 20-40%, а при орошении – в 1,5-2 раза. Также очень эффективны химические мелиоранты (известь, гипс). На кислых почвах известь оптимизирует реакцию почвенной среды и снижает вредоносность грибковых заболеваний, а на щелочных почвах южных регионов

применение гипса позволяет резко снизить заболеваемость овощными растениями бактериальными заболеваниями. Совместное применение органических, минеральных удобрений в сочетании с регуляторами роста и мелиорантами в условиях орошения позволяет повысить урожайность основных культур на 37-71% на аллювиальных луговых почвах и на 81-136% на черноземе обыкновенном, обеспечивая высокую рентабельность отрасли овощеводства.

Показано, что песок пустыни подвержен дефляции, что при строительстве и эксплуатации железных дорог в песчаной пустыне приводит к заполнению железнодорожного пути песком и размыву земляного полотна. Чтобы предотвратить это явление, поверхность песка закрепляют связующим (мелиорант), которое разбрызгивается на спущенную поверхность. Проникновение рабочего состава связующего из-за характеристик измельчения сопровождается неравномерным распределением вещества, что предлагается для характеристики коэффициента насыщения. Выявлены особенности взаимодействия вяжущего и песка, из которого образуется защитная корка, что позволило изменить характер пропитки. Предварительное смачивание позволяет уменьшить поровое пространство песка, изменить характер переноса вещества при пропитке в капилляр, и повысить равномерность пропитки, что в результате позволяет получить ресурсосберегающее решение при фиксации движения песка [10]

В патенте [11] описан способ получения биоминеральных удобрений, включающий сочетание сухих или жидких минеральных удобрений и мелиорантов с микробной биомассой; в первом варианте в качестве микробной биомассы используется микробиологическое удобрение или препарат, созданный на основе агрономически полезных микроорганизмов в виде сухого мелкодисперсного порошка с титром 102-105 кл /г, который вносится на сухое минеральное удобрение или мелиорант. или вносить в жидкие минеральные удобрения в дозе 2-6 кг/т; во втором варианте в качестве микробной биомассы используется микробиологическое удобрение или препарат, созданный на основе агрономически полезных микроорганизмов в жидкой форме с титром 104-107.кл/г, который вносят на сухие минеральные удобрения или мелиоранты мелкодисперсным опрыскиванием или вносят в жидкие минеральные удобрения в дозе 1-4 кг/т. Это изобретение позволяет повысить эффективность внесения вносимых в почву минеральных удобрений культурными растениями с целью повышения их урожайности.

Целью исследования [12] является оценка экологического нормирования использования химических мелиорантов и удобрений для мелиорации солонца. Научной проблемой работы является изучение влияния химических мелиорантов, доз фосфогипса и азотных удобрений на содержание подвижного фтора в почве.

Приведены результаты химических испытаний местных рекультиваторов (золы различных месторождений и феррохромовых заводских шлаков) с целью изучения возможностей их использования для химической рекультивации почв. Внимание было уделено исследованию поведения загрязнителя (стронция) в системе мелиоративно-кислая почва-растение-грунтовые воды. Использовали трассерный метод, в качестве метки применяли ^{85}Sr . Рассмотрены перспективы применения цеолита для регулирования поведения стронция после внесения мелиоратора в почву. Было показано, что применение цеолита позволяет регулировать поведение стронция в системе мелиоративный грунт-растение-грунтовые воды. При этом рекомендованы к применению модифицированные цеолиты, обладающие высокой селективностью по Sr [13].

В работе [14] впервые выполнено экспериментальное обоснование возможности переработки фосфор- и борсодержащих отходов для освоения нового класса минеральных удобрений – химических мелиорантов. Установлено, что подбор

оптимальных условий регенерирующей сорбции фосфатов: борат-ионы на фосфогипсе при изменении соотношения фосфор- и борсодержащих сточных вод и pH загрязнения воды.

Проблема поиска эффективного мелиоративного сорбента с целью восстановления сельскохозяйственных угодий, загрязненных нефтью и продуктами ее переработки, имеет особую экономическую ценность. Проведен анализ отечественного и зарубежного опыта использования сорбционного метода рекультивации нарушенных почв. Установлено, что природные сорбционные материалы по такой объективной причине как: широкое использование в окружающей среде, низкая стоимость использования, высокие сорбционные свойства, экологичность, безопасность, являются наиболее привлекательными. Чтобы выбрать эффективный природный адсорбент, необходимо провести лабораторный анализ. Проведена абсорбция свойств выбранных минералов: активированного угля, цеолита и вермикулита, на светло-коричневых среднеглинистых почвах, загрязненные нефтью и нефтепродуктами, и их основные физико-химические характеристики были определены. Представлены результаты исследования. Установлено, что доля извлечения нефтепродуктов из почвы с использованием вермикулита составила 36%, цеолита – 76%, активированного угля – 67%. На основании полученных данных можно сделать вывод, что использование природного цеолита не только способствует для лучшей сорбции, но также позволяет удерживать накопившийся сорбат в порах минерала на длительный период времени, предотвращающий десорбцию загрязняющих веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пындак В.И. Природные мелиоранты на основе кремнезёмов и глинозёмов / В.И. Пындак, А.Е. Новиков // Известия Нижневолжского Агроуниверситетского комплекса. – 2015. – № 2. – С. 23-26.
2. Mityaeva L. Features of application of the fertilizer-meliorants in reclaiming irrigated agricultural lands // Bulletin of Science and Practice. – 2018. – Vol. 4, N 12. – pp. 252-261.
3. Sokolov O. Effectiveness of meliorants at reclamation of disturbed lands of light granulometric composition // Мелиорация. – 2014. – № 2. – С. 103-111.
4. Vasilyev A.A. Mechanized spraying of liquid meliorants / A.A. Vasilyev, S.A. Vasilyev N.P. Shkilev // IOP Conference Series and Environmental Science. – 2020. – Vol. 421, N 3. – pp 32026-32034.
5. Matsevetskaya N.M. Influence of meliorants on colonization of sugarbeet roots by fungus vector of rhizomania // Защита и карантин растений. – 2000. – № 3. – С. 44-48.
6. Gordeyeva T.Kh. Effect of non-traditional meliorants on the microbiological activity of soil and growth of plants // Научный журнал Куб.ГАУ. – 2012. – Т. 81. – № 7. – С. 81-87.
7. Eprikashvili L. Natural nanomaterials – zeolites, as meliorants of petrol-polluted soils // L. Eprikashvili, T. Kordzakhia, G. Tsintskaladze, M. Dzaganian // International Journal of Advanced Research. – 2018. – Vol. 6, N 10. – pp. 1201-1205.
8. Plekhanova I.O. The effects of the meliorants ofn the fractions of heavy metals in sand soddy-podzolic soils / I.O. Plekhanova, Yu. D. Kutukova // Abstracts of 3-d International Conference Ground water Quality. – 2001. – Sheffield. – UK.- pp. 18-21
9. Borisov V.A. Efficiency of application of fertilizers and meliorants in vegetable growing / V.A. Borisov, O.A. Razin, M.I. Ivanova, V.I. Vasyukov // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2021. – Vol. 650, Issue 1, pp. 12072-12075.
10. Mirakhmedov M. Theoretical bases of impregnation without pressure of meliorants and the application of their features in practice of fixing mobile sands // Transport Problems. – 2020. – Vol. 15, N 4. – pp. 39-45.
11. Patent RU 2512277C1, 2012 Method of obtaining biomineral fertilisers and meliorants / В.К. Чеботарь, С.В. Ерофеев.

12. Sarsenova A.A. Eco toxicological assessment of the usage of chemical meliorants and fertilizers on the content of movable fluorine in humus shallow solonetz of the Northern Kazakhstan / A.A. Sarsenova, N.Y. Kazantsev // 5-th International scientific-practical conference on heavy metals and radionuclides in the environment. – 2008. – Semey. – Kazakhstan. – pp. 54-57.

13. Velichko V.A. Regulation of migration and translocation of strontium when untraditional chemical soils meliorants application / V.A. Velichko, A.I. Okonskiy, E.L. Shestakov, N.P. Panov // Доклады Российской Академии Сельскохозяйственных наук. – 1993. – Т. 256 № 14. – с. 19-22.

14. Tanasheva M. Physical and chemical foundations of ecological and energy safe non-wasting technologies of reseaving of chemical meliorants. / Tanasheva, M., Beisembaeva, L., Kalabaeva, M., Omarov, A // Chemical Bulletin of Kazakh National University. – 2011. – Т. 61. – № 1. – С. 286-289.

*Алиева А.А., канд.техн.наук,
вед.науч.сотр.лаборатории
«Исследование проблем катализа
спектроскопическими методами»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

Аннотация. В данной статье представлен литературный обзор результатов научных исследований в области применения метода динамического рассеяния света в полимерной химии. Показано, что этот метод может быть успешно использован для измерения размера и молекулярной массы полимеров, изучения фазовых переходов в полимерах, а также изменений конформации полимера.

Ключевые слова: динамическое рассеивание света, фотонная спектроскопия, полимеры, макромолекулы, дзета-потенциал, конформация

Методы светорассеяния широко используются для характеристики растворов полимеров и макромолекул. Динамическое рассеяние света (также известное как фотонная корреляционная спектроскопия (PCS) и квазиупругое рассеяние света (QELS)) измеряет зависящие от времени флуктуации интенсивности рассеянного света, возникающие из-за броуновского движения частиц. Скорость этого броуновского движения измеряется и называется коэффициентом поступательной диффузии D . Этот коэффициент диффузии можно преобразовать в размер частиц с помощью уравнения Стокса-Эйнштейна.

Полимеры используются в самых разных сферах применения из-за разнообразия их свойств. Молекулярная структура, конформация и ориентация молекул полимера могут сильно влиять на макроскопические свойства материала. Молекулы полимеров со случайным клубком имеют открытые конформации. Это приводит к низкой разнице показателей преломления с непрерывной фазой, и в результате они рассеивают очень мало света. Для таких слабо рассеивающих образцов интенсивность рассеяния, наблюдаемая с помощью обычных приборов ДРС (т.е. обнаружение под углом 90°), может быть недостаточной для успешных измерений размеров.

Полимерные наночастицы широко изучались как возможные системы доставки лекарств из-за их способности контролировать высвобождение лекарства, содержащегося в них, и из-за их биосовместимости. Их относительно легко производить, поскольку их профили высвобождения лекарственного средства зависят от структуры полимера. Некоторые из важных характеристик полимерных наночастиц для приложений доставки лекарств включают размер их частиц и химию поверхности. Обычно они имеют размер от 10 до 1000 нм в диаметре, что позволяет им проникать через клеточные мембраны.

Метод ДРС может быть использован для изучения полимеров в следующих случаях:

1. Измерение размера и веса молекул полимеров;
2. Мониторинг фазовых переходов полимера;
3. Мониторинг изменений конформации полимера.

В представленной работе показаны результаты в области применения метода ДРС в процессе изучения полимеров и их растворов. Так, в работе [1] отмечается, что ДРС –

это распространенный метод определения распределения полимеров, белков и других нано- и микрочастиц по размерам. Современные приборы позволяют измерять размер частиц как функцию времени и/или температуры, но в настоящее время не существует простого метода для выполнения измерений распределения частиц по размерам методом ДРС в присутствии приложенного напряжения. Возможность выполнять такие измерения может быть полезна при разработке электроактивных полимеров, реагирующих на стимулы, для таких приложений, как зондирование, мягкая робототехника и накопление энергии. В этой работе представлен метод с использованием приложенного напряжения в сочетании с ДРС и линейным изменением температуры для наблюдения изменений в агрегации и размере частиц в термочувствительных полимерах с электроактивными мономерами и без них. Изменения в поведении агрегации, наблюдаемые в этих экспериментах, были возможны только при комбинированном применении напряжения и контроля температуры. Для получения этих результатов к модифицированной кювете был подключен потенциостат для подачи напряжения на раствор. Изменения размера полимерных частиц контролировали с помощью ДРС в присутствии постоянного напряжения. Одновременно были получены текущие данные, которые можно было сравнить с данными о размере частиц, чтобы понять взаимосвязь между током и поведением частиц. Полимерный поли(*N*-изопропилакриламид) (pNIPAM) служил тестовым полимером для этой методики, поскольку реакция pNIPAM на температуру хорошо изучена. Наблюдаются изменения в поведении агрегации pNIPAM и поли(*N*-изопропилакриламида)-блок-поли(ферроценилметилметакрилата), электрохимически активного блок-сополимера, при низкой критической температуре раствора (НКТП) в присутствии приложенного напряжения. Понимание механизмов, стоящих за такими изменениями, будет важным при попытке получить обратимые полимерные структуры в присутствии приложенного напряжения.

ДРС и эксклюзионная хроматография (SEC) являются одними из самых популярных методов определения размеров полимера в растворе. Рассматривая дендритные и сетчатые полисиланы как группу наименее растворимых полимерных веществ, авторы работы [2] критически сравнивают и обсуждают разницу между размерами наночастиц, полученными методами ДРС и SEC. Полимерные наночастицы обычно находятся в условиях плохого раствора ниже тета-точки и поэтому имеют глобулярную конформацию. Определение размеров частиц при наличии взаимодействий притяжения - нетривиальная задача. Единственная возможность без агрегации измерить истинный размер молекул полимерных наночастиц в таком режиме растворения - это провести эксперимент с разбавленным раствором глобул (ниже тета-точки и выше линии смешиваемости). Основываясь на результатах измерений полисилана, авторы пришли к выводу, что ДРС обеспечивает более надежные результаты, чем SEC для разбавленных растворов глобул. Обсуждаются общие последствия для измерения размеров полимерных наночастиц в растворе.

Показано, что статические и динамические свойства полимерных растворов и расплавов можно исследовать с помощью современных методов рассеяния [3]. В то время как малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУРР) и малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) сделали успехи, особенно в исследованиях, связанных со статическим структурным фактором, рассеяние лазерного излучения, включая использование интерферометрии Фабри-Перо и фотонная корреляционная спектроскопия стала стандартным инструментом в изучении полимерных материалов. В растворах полимеров основной методикой является использование измерений углового распределения интегрированной интенсивности рассеяния с помощью видимого света. Новые подходы включают технику разложения по сингулярным числам и методы регуляризации с различными критериями для сглаживающего оператора. Благодаря

сочетанию статических и динамических измерений светорассеяния с соответствующими алгоритмами инверсии Лапласа функции временной корреляции, был разработан новый аналитический метод определения молекулярной массы полимеров. Ненавязчивый метод был применен для определения молекулярно-массового распределения линейных и разветвленных полиэтиленов в 1,2,4-трихлорбензоле при 135°C и поли(1,4-фенилентерефталамид) в концентрированной серной кислоте. Кроме того, создается новая призмная ячейка светорассеяния. Молекулы полимера запутываются в полуразбавленном растворе. Спектроскопия светорассеяния измеряет кооперативный коэффициент диффузии и медленную моду, которая, как было показано, отличается по величине от коэффициента самодиффузии. Поведение запутанности варьируется от катушек до стержневых полимеров. Статические и динамические свойства растворов полимеров в полуразбавленном состоянии и полуконцентрированные режимы могут быть связаны с режимами объемных полимерных расплавов, где измерения поляризованных спектров Рэлея-Бриллюэна и деполяризованных спектров Рэлея дают информацию о локализованной структурной релаксации и коллективных сегментно-молекулярных ориентационных движениях.

В работе [4] показана характеристика полимеров методом ДРС, а в работе [5] были исследованы серии наночастиц полистирола (ПС-1, ПС-2, ПС-3, ПС-4) в водных растворах с точки зрения морфологической структуры, размеров и распределения по размерам. Был проведен анализ рассеяния рентгеновских лучей (SAXS), предоставивший детали морфологии, размера и распределение по частицам. Было подтверждено, что PS-1, PS-2 и PS-3 имеют двухфазную (кern и оболочка) сферическую форму, а ПС-4 - однофазную сферическую форму. Все они показали очень узкие одномодальные распределения по размерам.

Отмечается, что в научной литературе использованию динамического света уделяется мало внимания в качестве инструмента для извлечения термодинамической информации, содержащейся в абсолютной интенсивности света, рассеянного гелями. В работе [6] авторы показывают, что ДРС дает надежные измерения интенсивности света, рассеянного термодинамическими флуктуациями, не только в водных растворах полимеров, но также и в гидрогелях. В гидрогелях осмотические колебания неоднородны от статических или медленно меняющихся неоднородностей. Два компонента разделимы из-за их различных временных масштабов, что дает хорошие экспериментальные согласия с макроскопическими измерениями осмотического давления. Измерения ДРС в гелях, однако, являются следствием деполяризованного светорассеяния от сети, а также многократного рассеяния света. В статье исследуются эти эффекты, а также инструментальные поправки, необходимые для определения осмотического модуля. Для гостевых полимеров, находящихся в ловушке гидрогеля измеренная интенсивность, экстраполированная на нулевую концентрацию, идентична найденной статическим светорассеянием на тех же полимерах в растворе. Гелевая среда изменяет второй и третий вириальные коэффициенты, позволяющие оценить взаимодействие между полимерами и гелем.

В монографии [7] отмечается, что ДРС - очень мощный метод для характеристики структуры полимеров и наночастиц в растворе. Последние технические разработки значительно расширили возможные применения этого метода, преодолев предыдущие ограничения, такие как мутность образца или недостаточные экспериментальные временные масштабы. Однако, несмотря на их важность, эти новые разработки еще не были представлены в исчерпывающей форме. Эта книга, входящая в серию Springer Laboratory, представляет собой не только такой простой для чтения и наглядный учебник по, казалось бы, очень сложной теме рассеяния света полимерами и наночастицами в разбавленном растворе, но также намеревается охватить некоторые из этих вопросов. новейшие технические разработки в области экспериментального рассеяния света.

Кратко изложены основные особенности динамического рассеяния света. Возможность этого метода характеризовать молярно-массовое распределение и различать различные молекулярные структуры демонстрируется на некоторых примерах. Особое внимание уделяется вопросу о внутренней подвижности и спектру времен релаксации. Представлены и обсуждаются недавние результаты по асимптотическому поведению. Найдено масштабное поведение первого кумулянта по отношению к пространству и временной корреляционной функции по отношению ко времени. Все изученные до сих пор примеры демонстрируют динамическое масштабирование цепей Зимма-Рауза, но префакторы сильно зависят от разветвления и сшивания [8].

Функция корреляции интенсивности, полученная в экспериментах по ДРС, была теоретически проанализирована в рамках молекулярно-массового распределения Шульца. Корреляционная функция была расширена относительно средней молекулярной массы вместо средней ширины линии, как это обычно делается при кумулянтном анализе. Это позволяет явно определить полидисперсность (Z). В дополнение к этому, было показано, что показатель молекулярной массы коэффициента диффузии ν , входящий в уравнение Марка – Хаувинка $DM - \nu$, и средняя молекулярная масса \bar{M} , в принципе могут быть определены из данных ДРС. Наконец, зная Z и M , можно построить функцию распределения молекулярной массы Шульца. Эксперименты, проведенные на трех модельных системах: полистирол в циклогексане при 35°C (θ -система), полистирол в толуоле при 20°C (хорошая система) и латексные шарики в деионизированной водной среде (система твердых сфер), обеспечивают отличное согласование между экспериментальными данными и результатами, полученными с использованием предложенной нами методики анализа ДРС-исследований [9].

Химические гидрогели на основе поливинилового спирта (ПВС) были получены взаимодействием телехелического ПВС, несущего альдегидные группы на обоих концах цепи с гидроксильным фрагментом полимера. Эти сети были исследованы методом ДРС около порога золь-гель перехода. Функция автокорреляции, $g(2)(q, t)$ демонстрирует неэргодическое поведение при переходе системы в гелевую фазу [10]. Соответствующее усреднение по ансамблю функции $g(2)(q, t)$ дает динамический структурный фактор $f(q, t)$. Чтобы извлечь из $f(q, t)$ характерные параметры сети, авторы работы приняли модель, первоначально предложенную для коллоидных гелей. Правильное описание $f(q, t)$ было получено и результаты сравнивали с результатами, полученными независимо на том же типе гидрогелей путем измерения модуля равновесного набухания и сжатия.

Метод рассеяния второго порядка (SOS) представлен для характеристики водных суспензий частиц, подвергающихся агрегации [11]. Интенсивность рассеяния измеряется при 90° стандартным флуориметром и сравнивается с измерениями динамического светорассеяния (ДРС) для определения увеличения размера частиц в процессе агрегации с металлической активностью для 0,05 мг/мл водного поли-N-изопропилакриламида (PNIPAm), $MW \sim 10$ кг/моль. Размер частиц монотонно увеличивается от 30 нм до 210 нм при температуре 308 К. Дальнейшая валидация метода SOS была проведена с использованием эталонных монодисперсных полистирольных частиц размером 52 нм, 101 нм, 151 нм и 206 нм, которые продемонстрировали точность метода в пределах 6% и универсальность по составу пробы. Этот метод идеален для мониторинга коллоидной стабильности и сборки макромолекул, и его можно проводить при более низких концентрациях, чем обычно используются в ДРС.

Целью данной работы было оценить использование анализа распределения времени релаксации (DRT) с использованием метода динамического обратного рассеяния света в качестве альтернативного метода для определения режимов концентрации в водных растворах биополимеров (ксантана, клайрана и таровой камеди) путем анализа перекрывающихся (c^*) и агрегационных (c^{**}) концентраций.

Коэффициенты диффузии были получены в диапазоне концентраций для каждого биополимера с использованием двух методов. Первый метод анализировал поведение коэффициента диффузии как функцию концентрации раствора жевательной резинки. Этот метод основан на анализе зависимости коэффициента диффузии от кривой концентрации. Используя наклон кривых, можно было определить c^* и c^{**} для ксантана и таровой камеди. Тем не менее, Определить концентрационные режимы клайраны этим методом не удалось. Второй метод был основан на анализе DRT, который показал разное количество релаксационных мод. Было замечено, что концентрации, при которых изменяется количество режимов, соответствуют c^* и c^{**} . Таким образом, метод DRT предоставил альтернативный метод определения критических концентраций биополимеров [12].

ДРС или фотонная корреляционная спектроскопия, может использоваться для определения частотного распределения света, рассеянного из растворов полимеров. Это распределение содержит информацию о динамике системы. В зависимости от длины волны излучения и размера молекулы полимера можно изучать трансляции и вращения всей молекулы или движения мономеров. Эта информация в сочетании со статическим светорассеянием традиционного анализа Zimm Plot может дать молекулярно-массовое распределение MWD, z-средний радиус вращения $R_{sub.g}$, гидродинамический радиус $R_{sub.h}$, коэффициент поступательной диффузии $D_{sub.t}$ и в некоторых случаях коэффициент вращательной диффузии $D_{sub.r}$. ДРС широко используется в режиме разбавленного раствора для определения типа информации, перечисленной выше, и теории, связанные с различными явлениями, четко определены. ДРС также может применяться для анализа полуразбавленных растворов и для изучения динамики запутанных систем, например, расплавов полимеров или диффузии полимерных цепей в матрице, хотя интерпретация этого типа ДРС все еще является умозрительной. В этом отчете основное внимание будет уделено использованию ДРС для определения коэффициентов поступательной диффузии и комбинации статического и динамического рассеяния света для определения молекулярно-массового распределения в молекулах полимеров [13].

В исследовании [14] эффективный диаметр, полидисперсность и средняя молекулярная масса неизвестного полимера в фазе раствора характеризуется использованием статического и динамического рассеяния света. ДРС эксперименты проводились при 5 концентрациях. Данные статического рассеяния света привели к диаграммам Zimm с параболической формой, которые были подобраны с использованием обеих линейной и полиномиальной формы 2-го порядка для экстраполяции KC/Rq к нулю угла рассеяния. Линейная экстраполяция привела к молекулярной массе $(1,88 \pm 0,28) \times 10^6$ г, и квадратичная экстраполяция привела к молекулярному весу $(6,19 \pm 0,82) \times 10^5$ г с разницей в 67,1% между двумя методами. Динамическое рассеяние света дало средний эффективный диаметр $113,0 \pm 9,9$ нм и среднюю полидисперсность $1,222 \pm 0,013$. Будущие эксперименты с использованием этих методов должны фильтровать растворители, чтобы уменьшить избыток рассеяния из-за загрязнения пылью

Динамическое рассеяние света, а также динамическое рассеяние нейтронов и рентгеновских лучей (в последнее время) является основным инструментом для понимания и проверки моделей, относящихся к динамике полимеров в разбавленном растворе.

Описан метод измерения полидисперсности концентрированных растворов полимеров с использованием ДРС [15]. Это метод, используемый для измерения распределения полимерных растворов или коллоидных частиц по размерам. Хотя этот метод широко используется для оценки растворов полимеров, трудно измерить размер частиц в концентрированных растворах из-за эффекта многократного рассеяния или

сильного поглощения света. Поэтому перед измерением концентрированные растворы следует разбавить. Реализация конфокального оптического компонента в микроскопе динамического светорассеяния помогает преодолеть этот барьер. Используя такую микроскопическую систему, как прозрачные, так и мутные системы могут быть проанализированы в одной и той же экспериментальной установке без разбавления. В качестве репрезентативного примера было выполнено измерение распределения по размерам раствора термочувствительного полимера. Размеры полимерных цепей в водном растворе составляли несколько десятков нанометров при температуре ниже нижней критической температуры раствора (НКТР). Напротив, размеры увеличиваются до более чем 1,0 мкм, когда они превышают НКТР. Этот результат согласуется с наблюдением, что раствор становился мутным выше НКТР.

Применение метода ДРС для исследования полимеров также сообщалось в работах [16-22].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ren T. Application of Voltage in Dynamic Light Scattering Particle Size Analysis / T. Ren, E. Roberge, J. Csoros, R. Seitz // *Journal Vis. Exp.* – 2020. – Vol, 155, N 1. – pp. 257-272.

2. Badasyan A. Polymer nanoparticle sizes from dynamic light scattering and size exclusion chromatography: the case study of polysilanes / A. Badasyan, A. Mavric, I. Cigic, T. Bencik // *Soft Matter.* – 2018. – Vol. 14, N 23. – pp. 4735-4740.

3. Chu B. Light Scattering Studies of Polymer Solutions and Melts / B. Chu // *Polymer Journal.* – 1985. – Vol. 17, N 1. – pp. 225-238.

4. Streletzky A. Chapter 12 - Characterization of polymers by dynamic light scattering / A. Streletzky, A. Gorman, W. Huberty, X. Zhang // *Molecular Characterization of Polymers. A Fundamental Guide.* – 2021. – pp. 441-498.

5. Wong J-C. Quantitative Structural Analysis of Polystyrene Nanoparticles Using Synchrotron X-ray Scattering and Dynamic Light Scattering / J-C. Wong, L. Xiang, K. Ngoi, C. Chia // *Polymers.* – 2020. – Vol. 12. – pp. 477-492.

6. Rochas C. Measurement of dynamic light scattering intensity in gels / C. Rochas, E. Geissler // *Macromolecules.* – 2014. – Vol. 47, N 22. – pp. 8012-8017.

7. Wolfgang S. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions / S. Wolfgang // 1-st Edition. – 2007. – 236 p.

8. Burchard W. Dynamic light scattering method of polymer solutions / W. Burchard // *Macromolecular Symposia.* – 1996. – Vol. 101, N 1. – pp. 103-113.

9. Sidhartha S. Determination of absolute polydispersity and molecular weight distribution of high molecular weight polymers from dynamic light scattering / S. Sidhartha, Bohidar H. // *J. Chem. Phys.* – 1993. – Vol. 99. – pp. 673-686.

10. Barretta P.A Dynamic Light Scattering Study of Hydrogels Based on Telechelic Poly(vinyl alcohol) / P. Barretta, F. Bordini, C. Rinaldi, G. Paradossi // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – Vol. 104. – pp. 11019-11026.

11. Fulton L. Dynamic Aggregation of Poly-N-Isopropylacrylamide Characterized Using Second-Order Scattering / L. Fulton, P. Zhang, R. Seitz // *Applied Spectroscopy.* – 2018. – Vol. 72, N 9. – pp. 49-72.

12. Oliveira P. Concentration Regimes of Biopolymers Xanthan, Tara, and Clairana, Comparing Dynamic Light Scattering and Distribution of Relaxation Time / P. Oliveira, M. Ricardo, A. McBride, A. Moreira // *Plos One.* – 2013. – Vol. 8, N 5. – pp. 62713-62720.

13. Patent ADA263110, 1993 Applications of Laser Light Scattering in Polymer Dilute Solution Characterization / Mane K. //

14. Frato K. Characterization of an Unknown Polymer Using Static and Dynamic Light Scattering / K. Frato // *Abstracts of College of Wooster.* – Ohio. – 2003. – pp. 10-24.

15. Hirol T. Measurement of Particle Size Distribution in Turbid Solutions by Dynamic Light Scattering Microscopy / T. Hirol, M. Shibayama // *Journal of Visualized Experiments*. – 2017. – Vol. 119, N 1. – pp. 635-652.
16. Fischer B. Determination of thermodynamic and structural quantities of polymers by scattering techniques / B. Fischer, V. Abetz // *Pure and Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 90, N 6. – pp. 243-251.
17. Taguchi K. Dynamic Light Scattering Studies on Crystallization of Isotactic Polystyrene from Dilute Solutions at High Supercoolings / K. Taguchi, A. Toda, Y. Miyamoto // *Journal of Macromolecular Sciences*. – Part B. – 2006. – Vol. 45, N 6. – pp. 1149-1157.
18. Sohell Sh. Quasielastic Light Scattering and Structure of Nanodroplets Mixed with Polycaprolactone / Sh. Sohell // *Journal of Spectroscopy*. – 2014. – N 2-3. – pp. 137-148.
19. Stepanek P.A Dynamic Light Scattering Study of Fast Relaxations in Polymer Solutions / P. Stepanek, Z. Tuzar, P. Kadlec, J. Kriz // *Macromolecules*. – 2007. – Vol. 40, N 6. – pp. 2165-2170.
20. Schmitz K. Introduction to Dynamic Light Scattering by Macromolecules. – 1-st Edition. – Academic Press USA. – 472 p.
21. Lima Valdir A. Dynamic light scattering and viscosimetry of aqueous solutions of pectin, sodium alginate and their mixtures: effects of added salt, concentration, counterions, temperature and chelating agent / A. Lima Valdir, S. Borsali // *Journal of Brazilian Chemical Society*. – 2009. – Vol. 20, N 9. – pp. 348-367.
22. Naveen J. Dynamic Light Scattering: Advantages and Applications / J. Naveen, G. Deshmukh, M. Ravindra // *Acta Scientific Nutritional Health*. – 2019. – Vol. 3, N 3. – pp. 50-52.

ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИМИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ И ДОБАВОК К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Аннотация. В представленной работе показаны результаты исследований в области получения оснований Манниха на основе трехкомпонентной реакции аминометилирования и перспективы их применения в качестве антимикробных и антифунгальных препаратов. Показано наличие высокой биологической активности синтезированных оснований Манниха.

Ключевые слова: основания Манниха, реакция аминометилирования, антимикробная и антифунгальная активность

Основания Манниха в подавляющей своей части проявляют высокую биологическую активность. В этой работе представлены результаты исследований в области синтеза и применения оснований Манниха в качестве антимикробных и антифунгальных препаратов, а также добавок к топливам и маслам. Так, в работе [1] конденсация 1-фенокси-3-пропилтиопропан-2-ола с формальдегидом и вторичными алифатическими, а также гетероциклическими аминами привела к образованию новых аминотоксипроизводных 1-фенокси-3-пропилтиопропана с выходами 69-77%. Определены физико-химические параметры синтезированных соединений, подтверждена их структура методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР ^1H и ^{13}C . Полученные соединения испытаны в качестве антисептических веществ против бактерий и грибов. Установлено, что они более эффективны, чем применяемые в настоящее время медицинские препараты.

Исходя из 2-метил-4-нитроимидазола, был синтезирован новый 5-(2-метил-4-нитро-1-имидазометил)-1,3,4-оксадиазол-2-тион и подвергнут реакции Манниха [2]. В результате реакции с соответствующими аминами получен новый ряд 3-замещенных аминометил-5-(2-метил-4-нитро-1-имидазометил)-1,3,4-оксадиазол-2-тионов. Структура синтезированных соединений была установлена с помощью элементного анализа и спектральных данных. Полученные основания Манниха были проверены на их антибактериальную и противогрибковую активность. Многие из этих соединений проявляли мощную противогрибковую активность.

В работе [3] основания Шиффа изатина и 5-метилизатина с сульфадоксином, а затем его N-основания Манниха были синтезированы и оценены на противомикробную активность. Показано, что пиперидонметильная группа улучшала активность, и большинство соединений были более активными, чем чистые лекарства.

Синтезирован ряд аминометилированных производных 2-пропенил-, 4-изопропенилфенолов и изучены их антимикробные свойства в моторном масле М-12 и реактивном топливе ТС-1 (в концентрациях 1–2% и 0,3–0,5% соответственно). Установлено, что они обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами и значительно улучшают антимикробные свойства обоих материалов (по сравнению с известной антимикробной добавкой 8-гидроксихинолином) [4]. Показано, что наличие алкенильного заместителя наряду с аминотильной группой в структуре рассматриваемых веществ усиливает антимикробные свойства. Исследовано образование межмолекулярной и внутримолекулярной водородной связи в исходных и синтезированных фенольных соединениях.

В работе [5] основание Манниха получали с использованием пентандиамина, *p*-октилфенола и формальдегида в присутствии газообразного азота. Для подтверждения структуры продукта использовали FTIR-спектроскопию. Поведение основы в качестве антиоксиданта для смазочного масла исследовали посредством изменения вязкости, кислотного числа и плотности по сравнению с образцом смазочного масла, не содержащим присадок. 2% продукта добавляли к образцу сырого смазочного масла типа SAE 50, полученному с нефтеперерабатывающего завода Al-Dora. Полученный состав выдерживали в повышенных условиях окисления при 393 К, в присутствии 0,1% перекиси бензоила в качестве свободнорадикального инициатора процесса окисления, окисленные образцы отбирали в период от 4 до 24 часов. Результаты показали, что в процессе окисления значения кислотного числа увеличивались, отмечено снижение значений плотности и вязкости для несформулированных образцов по сравнению с образцами, содержащими процент основания Манниха, в которых изучаемые параметры сохранялись без изменения их исходных значений. Индукционный период в процессе окисления основания проводили путем растворения 2% основания в образце смазочного масла и подвергали воздействию повышенной температуры 393 К в присутствии 0,1% пероксида бензоила с помощью манометрического инстилляционного устройства, основанного на механизме хемилюминесценции. Поведение приготовленной основы сравнивали с традиционными универсальными антиоксидантами. Результаты показали увеличение индукционных периодов для основания Манниха во время операции окисления по сравнению с традиционными типами, что подтверждает их высокую эффективность.

Замещенные бензолы были использованы в синтезе оснований Манниха 1-Фениламинометил-нафталин-2-ола (МВ1) и (2-{{2-гидроксиэтил}амино}метил)фенил)фенилпероксиангидрида (МВ2) и были охарактеризованы ультрафиолетовой/видимой и инфракрасной спектроскопией. Пики, обусловленные функциональными группами ОН, СО и NH, были заметными. Высокие температуры плавления при 134°C (МВ1) и 122°C (МВ2) и значения Rf подтвердили чистоту соединений. Оба соединения практически нерастворимы в воде, но растворимы в органических растворителях. Они показали умеренную противомикробную активность в отношении *Escherichia coli*, *Klebsiellae pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonellae typhi*, *Aspergillus niger*, *Candida albicans*, *Penicillium notatum* и *Rhizopus stolonifer*, но значительный ингибирующий эффект наблюдался в отношении *Staphylococcus aereus* и *Bacillus subtilis* по сравнению со стандартами, гентамицином и тиоконазолом в отношении бактерий и грибов соответственно. Таким образом, эти основания Манниха могут служить в качестве исходного сырья в синтезе противомикробных агентов [6].

На основе норборнилметанола, гетероциклических аминов и бензальдегида синтезированы новые норборненсодержащие основания Манниха [7]. Определены физико-химические характеристики целевых продуктов. Состав и строение синтезированных соединений подтверждены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, ЯМР ¹H и ¹³C. Изучена антимикробная активность целевых препаратов в отношении различных микроорганизмов (*Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *E. coli*, грибы *Candida*), а также определена минимальная ингибирующая концентрация и минимальная бактерицидная концентрация исследуемых соединений в отношении некоторых из вышеперечисленных микроорганизмов.

Описан синтез ряда 1,2,4-триазольных оснований Шиффа и оснований Манниха, содержащих индольный фрагмент [8]. Триазольные основания Шиффа были синтезированы из 4-амино-3-меркапто-5-[(1H-индол-3-ил)метил]-1,2,4-триазола при

обработке серией арилальдегидов в присутствии (+)-винной кислоты как кислотного катализатора. Триазольные основания Шиффа далее конденсируются с пиперидином и формальдегидом с получением соответствующей серии оснований Манниха. Структуры оснований Шиффа и оснований Манниха установлены по данным ИК, ЯМР и масс-спектрометрии. Все синтезированные соединения были проверены на их антибактериальную активность и активность по удалению свободных радикалов. Основание Шиффа, содержащее замещение дихлором, проявляло многообещающую антибактериальную активность в отношении *Bacillus subtilis spizizenni*, *Bacillus cereus* и *Staphylococcus aureus* при MIC 7.81 мкг/мл. Основания Манниха продемонстрировали слабую активность по удалению свободных радикалов по сравнению с их аналогами оснований Шиффа.

В работе [9] нетоксичный антибактериальный материал на основе хитозанового олигосахарида-N-хлоркойевой кислоты как основание Манниха (был синтезирован с использованием реакции селективного частичного алкилирования. Показано, что он проявляет превосходную активность против бактериальной инфекции. Предлагаемый механизм действия COS-N-MB заключается в том, что этот антибактериальный материал с положительным зарядом и синергическим антибактериальным действием может способствовать его адсорбции на стенке бактериальной клетки за счет электростатического взаимодействия и хелатирования катионов металлов. Это изменило проницаемость мембраны, вызвало клеточную утечку и нарушило целостность мембраны, что привело к полному разрушению мембраны и, в конечном итоге, к гибели бактерий. Кроме того, COS-N-MB может взаимодействовать с мембранными белками, вызывая деформацию структуры и функциональности. Хорошая биосовместимость, нецитотоксичность,

6-[(N-йод-N-метил-N-метил-N-метиламино)метил]-4-аллил-2-метоксифенол был синтезирован через реакцию Манниха и метилирования [10]. Реакцию Манниха проводили путем взаимодействия эвгенола с формальдегидом (37%) и диметиламином (40%) этанолом при температуре 78°C в течение 90 минут. 4-аллил-6-(диметиламино)метил-2-метоксифенол был получен с выходом 83,03%. Четвертичную аммониевую соль, 6-[(N-йодо-N-метил-N-метил-N-метиламино)метил]-4-аллил-2-метоксифенол получали путем реакции метилирования 4-аллил-6-(диметиламино)метил-2-метоксифенола йодидом метила в этаноле. В спектре FTIR специфический пик соли аммония проявлялся при 948,98 и 455,20 см⁻¹. Антибактериальная активность 6-[(N-йод-N-метил-N-метил-N-метиламино)метил]-4-аллил-2-метоксифенола была изучена против *E. coli* и *S. aureus*, эта четвертичная аммониевая соль проявляла сильную активность.

На основе трехкомпонентной реакции аминметилирования с участием норборненилметанола, алифатических аминов и бензальдегида в растворе бензола при 78-80°C в течение 6-7 ч при эквимолярном соотношении реагентов, синтезированы новые норборненсодержащие основания Манниха [11]. Выход целевой продукции составляет 42–75%. Исходный норборненилметанол был синтезирован реакцией диенового синтеза на основе циклопентадиена и аллилового спирта при соотношении реагентов 1:2,4, температуре 170-180°C и давлении 4-5 атм. на 9 ч. Определены физико-химические характеристики целевых продуктов. Состав и структура синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК, ¹H, и спектроскопией ЯМР ¹³C. Антимикробная активность полученных соединений против различных микроорганизмов (*золотистый стафилококк*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *грибы рода Candida*) изучена в этой работе. Антимикробная активность синтезированных соединений была изучена в сравнении с широко известными бактерицидными препаратами, применяемые в медицинской практике (этанол, риванол, фурацилин, карболовая кислота, хлорамины). Исследование проводили методом серийных разведений, их минимальная ингибирующая и минимальная бактерицидная

концентрации были определены в отношении некоторых из вышеперечисленных микроорганизмов. Синтезированные соединения были также испытаны в качестве антимикробных добавок в синтетическое масло – диэфир янтарной кислоты, в базовом масле Т-22 и в топливе – бензин-95, на бактерии – *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium лактиколиум* и грибы – *Aspergillus niger*, *Cladosporium Resinae chrysogenum*, *Penina Trichoderma viride*. Антимикробные свойства были определены методом зональной диффузии. Образцы были проанализированы в трех концентрациях: 0,25%, 0,5% и 1,0%. Результаты исследования сравнивали с данными контрольного препарата натрия пентахлорфенолята. Показано, что синтезированные соединения эффективно подавляют рост бактерий, но слабо действуют на грибы.

Трехкомпонентная конденсация по Манниху эквимолярных количеств 1-(бутилсульфанил)алканолов-2-олов, формальдегида, вторичных алифатических и гетероциклических аминов при 45–50°C (3–4 ч) дает 65–82% ранее неизвестные аминотоксипроизводные, которые были охарактеризованы с помощью элементного анализа и ИК, ¹H и ¹³C ЯМР и масс-спектров. Некоторые из синтезированных соединений испытаны на антимикробную активность в отношении грамотрицательных, грамположительных, спорозоносных бактерий и дрожжеподобных грибов; они показали более высокую активность, чем обычно используемые антибактериальные средства. Соединения, содержащие циклические аминные фрагменты, более активны, чем соединения, полученные из алифатических аминов. Исследуемые соединения были рекомендованы для использования в качестве антимикробных средств [12].

Синтезированы новые хиральные основания Манниха на основе 1-(–)-ментола, диалкиламинов (диэтиламин, дипропиламин, дибутиламин, дипентиламин) и формальдегида [13]. Физико-химические данные синтезированных соединений были определены. Состав и структура целевых продуктов подтверждены методами элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и ¹³C спектроскопии. Синтезированные соединения обладают оптической активностью и вращают поляризованный свет влево. Синтезированные соединения обладают высокой антибактериальной и противогрибковой активностью в отношении микроорганизмов, таких как золотистый стафилококк, синегнойная палочка, *Escherichia coli* и дрожжеподобные грибы рода *Candida* в сравнении с контрольными препаратами, широко применяемыми в медицинской практике. Минимальная ингибирующая концентрация и минимальная бактерицидная концентрация полученного соединения по отношению к некоторым из вышеперечисленных микроорганизмов также были определены. Доказано, что они более эффективны в качестве противомикробных веществ, чем применяемые в настоящее время медицинские препараты.

Исследован синтез алициклических диолов ряда C₆–C₇ каталитическим окислением циклогексена, норборнена и их метилпроизводных в присутствии гетерогенизированных молибденсодержащих катализаторов. Путем тройной конденсации диолов с формальдегидом и вторичными аминами изучен синтез их аминометилированных производных с различными заместителями у атома азота. Изучены антимикробные свойства синтезированных аминоспиртов в масле М-10 в качестве добавок с фунгицидным и бактерицидным действием [14].

Ряд 2,4-дихлор-5-фторфенильных оснований Манниха был получен из триазольных оснований Шиффа путем аминометилирования формальдегидом и вторичными/замещенными первичными аминами. Все синтезированные соединения были проверены на антимикробную активность. Полученные соединения показали многообещающую антибактериальную активность, а также хорошую противогрибковую активность [15].

В работе [16] показан синтез аминметокси производных 1(3-метилфенокси)-3-(этилсульфанил)пропана и их применение в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам.

В работе [17] был синтезирован (E)-2-{-2-(2,4-динитрофенил)гидразоно}метил}фенол, который использовался в качестве ключевого интермедиата для синтеза новых оснований Манниха. Все синтезированные соединения оценивали на противогрибковую активность в отношении трех штаммов грибов *Candida albicans*, *Candida tropicalis* и *Aspergillus niger*, а также на антиоксидантную активность. Строение этих соединений подтверждено исследованиями ИК, ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C . Большинство соединений проявляли активность от умеренной до значительной.

Синтезированы новые производные эвгенола типа оснований Манниха и оценена их антиканцерогенная активность с использованием анализа микроразведений в бульоне [18]. Среди синтезированных соединений 4-аллил-2-метокси-6-(морфолин-4-илметил)фенилбензоат и 4-{5-аллил-2-[(4-хлорбензоил)окси]-3-метоксибензил} было обнаружено, что хлорид морфолина-4-ия является наиболее эффективным противогрибковым соединением с низкими значениями IC_{50} , некоторые из которых значительно ниже, чем у эталонного препарата флуконазола. Наиболее значимые значения IC_{50} были у них против *C. Glabrata* (1,23 мкм), *C. Albicans* и *C. Krusei* (оба 0,63 мкм). Кроме того, синтезированные соединения оценивали на их цитотоксическое действие *in vitro* на мононуклеарные клетки человека. В результате цитотоксическая активность эвгенола в эукариотических клетках снижалась при введении морфолинильной группы. Учитывая эти результаты, можно отметить синтезированные соединения как наиболее многообещающие производные, поскольку они показали более высокие значения активности, чем у эвгенола и флуконазола, а также они показали высокие индексы селективности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jafarov I.A. Synthesis of novel Mannich bases on the base of 1-phenoxy-3-propylthiopropane-2-ol and secondary amines / I.A. Jafarov, K.A. Kochetkov, A.D. Astanova, G.M. Talybov // Azerb. Chem. Journal. – 2019. – N 2. – pp. 29-34.
2. Frank P. Synthesis and antimicrobial studies of some Mannich bases carrying imidazole moiety / P. Frank, M. Poojaru, N. Damodara, C. Chikkanna // Acta Pharm. – 2013. – Vol. 63, N 2. – pp. 231-239.
3. Pandeya S. Synthesis and antimicrobial activity of N-Mannich bases of 3-[N'-sulphadoximino] isatin and its methyl derivative / S. Pandeya, P. Yogeeswari, D.S. Ram, G. Nathi // Boll. Chim. Farm. – 1998- Vol. 137, N 8. – pp. 321-324.
4. Bayramov M.R. Aminomethylated Derivatives of 2 Propenyl and 4 Isopropenylphenols as Antimicrobial Additives for Petroleum Products / M.R. Bayramov, A.M. Maharramov, G.M. Mehdiyeva, M.A. Agayeva // Petroleum Chemistry. – 2010. – Vol. 50, N 1. – pp. 68-71.
5. Abdalghani M.G. Comparative Study Between Traditional and Mannich Base as Lubricant Oil Antioxidants // International Journal of Chemical Sciences. – 2019. – Vol. 17, N 1. – pp. 307-312.
6. Oloyede G. Spectroscopic Properties and Antimicrobial Activity of Synthesized Mannich Bases: 1-phenylaminomethyl-naphthalen-2-ol and (2-{-2-hydroxy ethyl} amino} methyl}phenyl) Phenyl Peroxyanhydride / G. Oloyede, I. Bambi, T. Nwachukwu // American Journal of Drug Discovery and Development. – 2014. – N 4. – pp. 113-120.
7. Hajiyeva G.E. Synthesis of Mannich bases based on norbornenylmethanol, cyclic amines and benzaldehyde and their antimicrobial activity // Azerb. Chem. Journal. – 2019. – N3. – pp. 67-74.

8. Sim K-M. Synthesis, Characterization, Antibacterial and Free Radical Scavenging Activities of Some New 1,2,4-triazole Schiff Bases and Mannich Bases / K-M. Sim, S-T. Loo, T-A. Rahman // *Letters in Organic Chemistry*. – 2014. – Vol. 11, N 8. – pp. 134-139.
9. Xiaoli L. Chitosan oligosaccharide-N-chlorokojic acid mannich base polymer as a potential antibacterial material / L. Xiaoli, X. Wenshui, Q. Jiang, P. Yu // *Carbohydrate Polymers*. – 2017. – Vol. 182. – N 11. – pp. 2109-2114.
10. Sabarmin P. Synthesis of Quaternary Ammonium Compounds from Eugenol through Mannich and Methylation Reactions and Its Antibacterial Activity / P. Sabarmin, S-W. Barus // *ICOCSTI*. – 2019. – International Conference on Chemical Science and Technology Innovation. – pp. 223-227.
11. Hajiyeva G.E. Synthesis and properties of Mannich bases on the basis of norbornenylmethanol, aliphatic amines and benzaldehyde / G.E. Hajiyeva, E.H. Memmedbeyli, S.I. Ibrahimli, H.A. Abiyev // *PPOR*. – 2020. – Vol. 21, N 1. – pp. 36-44.
12. Jafarov I.A. Synthesis of Aminomethoxy Derivatives of 1-(Butylsulfanyl)alkanes / I.A. Jafarov, E.H. Memmedbeyli, N.A. Jafarova, G.M. Talybov // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 55, N 4. – pp. 448-455.
13. Ismayilova, S.V. Synthesis and properties of chiral dialkylaminomethoxy derivatives of L-(-)-menthol / S.V. Ismayilova, E.H. Memmedbeyli, A.I. Gurbanov, S.A. Muradova // *PPOR*. – 2019. – Vol. 20, N 2. – pp. 168-176.
14. Veliyeva F.A. Synthesis and Examination of Antimicrobial Properties of Aminomethylated Derivatives C-6-C-7 of Alicyclic Diols / F.A. Veliyeva, O.A. Sadygov, E.T. Suleymanova, N.A. Jafarova // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2009. – Vol. 82, N 7. – pp. 1255-1262.
15. Sithambaram M. Synthesis and biological activity of Schiff and Mannich bases bearing 2,4-dichloro-5-fluorophenyl moiety / M. Sithambaram, D. Jagadeesh, B. Poojaru, S. Bhat // *Bioorg. Med. Chem*. – 2006. – Vol. 14, N 22. – pp. 7482-7489.
16. Memmedbeyli E.H. Aminomethoxy derivatives of 1(3-methylphenoxy)-3-(ethylsulfanyl)propane as antimicrobial additives for lubricating oil / E.H. Memmedbeyli, I.A. Jafarov, S.N. Kahramanova, E.I. Suleymanova // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58, N 1. – pp. 342-349.
17. Malhotra M. Synthesis, characterization and evaluation of mannich bases as potent antifungal and hydrogen peroxide scavenging agents / M. Malhotra, R. Sharma, M. Sanduja, R. Kumar // *Acta Pol. Pharm*. – 2012. – Vol. 69, N 2. – pp. 355-361.
18. Henrique P. Synthesis and biological evaluation of new eugenol Mannich bases as promising antifungal agents // P. Henrique, R. Abrao, P. Thiago, S. Naiara // *Chemical Biology and Drug Design*. – 2015. – Vol. 86, N 4. – pp. 459-465.

*Ахмедова А.М., магистр
Гасанов А.Г., д-р хим.наук, профессор
лаборатории «Циклоолефины»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

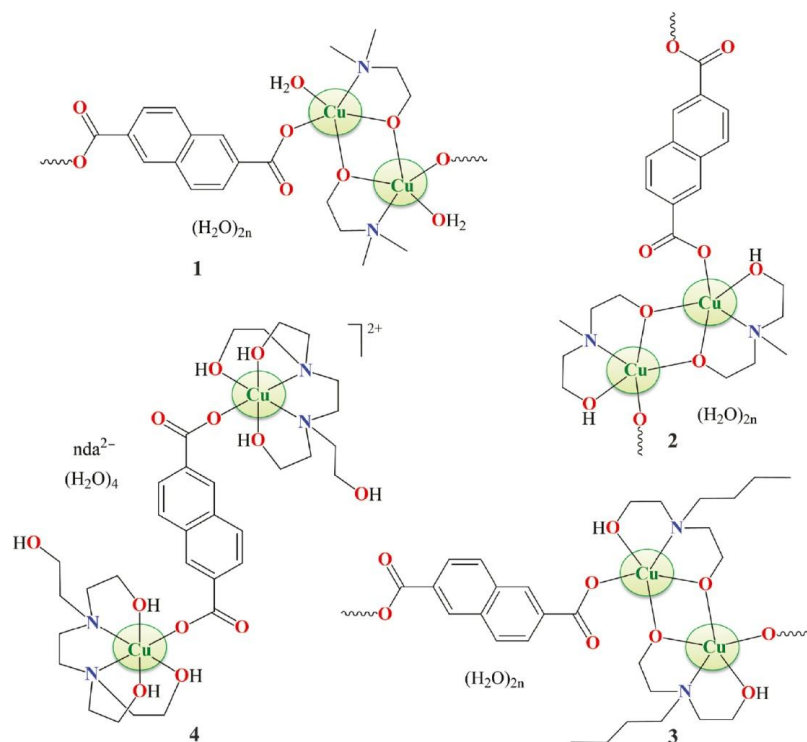
Аннотация. В предложенной статье рассмотрены результаты исследований в области окисления циклических углеводородов, показаны механизм реакции окисления основных цикланов и преимущественное образование спиртовых и кетоновых производных циклических углеводородов. Показаны основные закономерности протекания реакций. А также факторы, оказывающие влияние на выход целевых продуктов.

Ключевые слова: окисление, циклические углеводороды, спирты и кетоны, карбоновые кислоты, селективность и конверсия

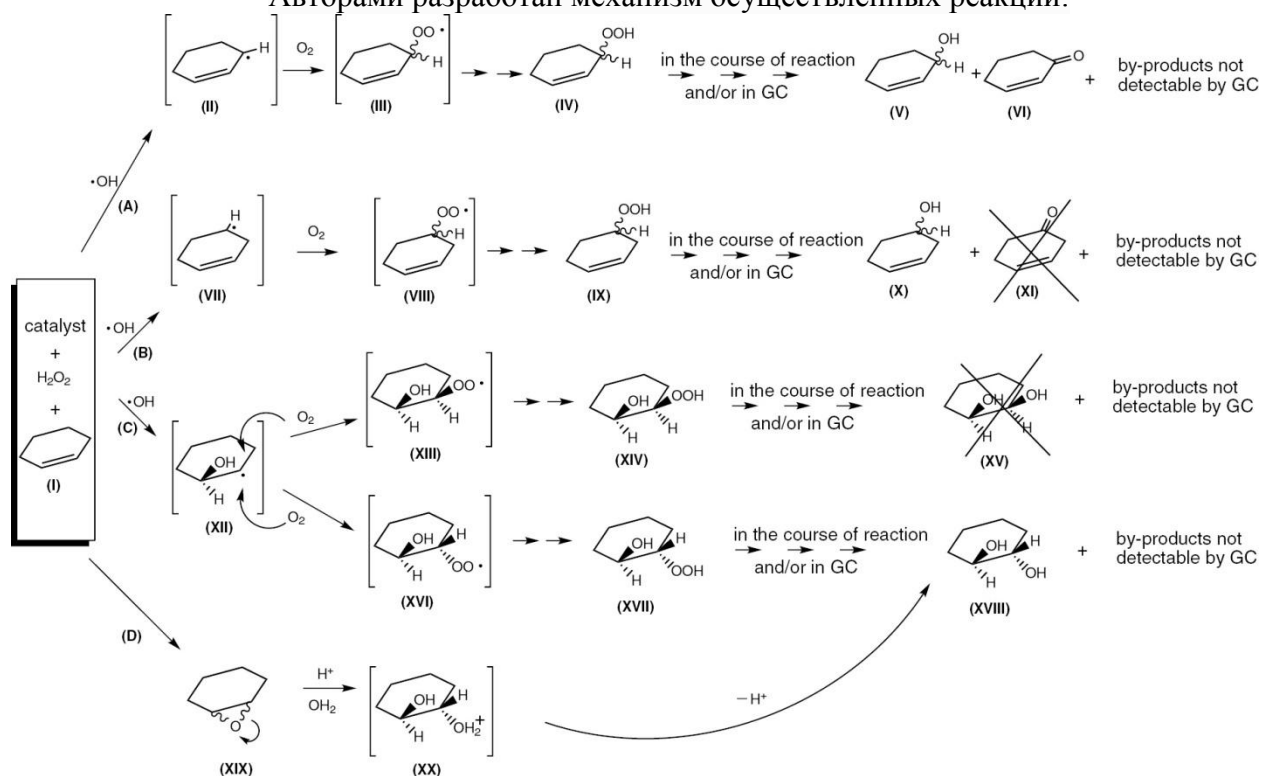
Окисление циклических углеводородов представляет собой промышленно важный химический процесс, поскольку он лежит в основе синтеза одного из важнейших синтетических волокон капролактама. В этой связи в представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области окисления цикланов в присутствии различных катализаторов, осуществленных в последние годы.

Так, в работе [1] рассмотрены последние достижения и разработки в области катализаторов окисления циклогексана. Обсуждаются каталитические системы для окисления циклогексана, включая металлические носители, оксиды металлов, молекулярные сита, замещенные металлами полиоксометаллаты, фотокатализаторы, органокализаторы, Gif-системы, металлоорганические катализаторы и металлопорфирины с особым акцентом на металлопорфириновые каталитические системы. Обобщены и проанализированы преимущества и недостатки этих методов. Наконец, рассмотрены тенденции развития технологии окисления циклогексана.

В работе [2] разработаны новые каталитические системы с медью (II) для мягкого окислительного С-Н-функционализации циклоалканов и циклоалкенов, которые основаны на серии координационных полимеров аминспиртов-дикарбоксилатов со смешанными лигандами (1-4), которые несут немного разные ядра аминокроколята димеди (II), а также на структурно отличном производном димеди (II). Эти соединения действуют как гомогенные катализаторы в трех типах модельных каталитических реакциях, протекающих в водно-ацетонитрильной среде в мягких условиях (50–60°C): 1) окисление циклогексана пероксидом водорода в циклогексилгидропероксид, циклогексанол и циклогексанон; 2) окисление циклоалкенов (циклогексена, циклооктена) перекисью водорода до смеси различных продуктов окисления; и 3) однореакторное гидрокарбокислирование циклоалканов (циклопентан, циклогексан, циклогептан, циклооктан) окисью углерода, водой, и пероксодисульфатный окислитель в соответствующие циклоалканкарбоновые кислоты. Были исследованы состав катализатора и подложки, а также некоторые механистические особенности. Наибольшая каталитическая активность этих соединений наблюдается при гидрокарбокислировании циклоалканов.



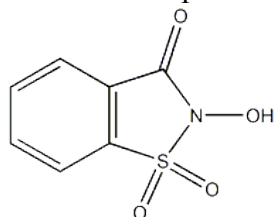
Авторами разработан механизм осуществленных реакций:



Марганец-содержащая каталитическая система $[Mn^{IV,IV}_2O_3(tmtacn)_2]^{2+}$ /карбоновая кислота (где $tmtacn = N,N',N''$ -триметил-1,4,7-триазабициклононан), первоначально идентифицированный для *цис*-дигидроксилирования и эпоксирирования алкенов, применяется для широкого спектра окислительных превращений, включая окисление алканов, спиртов и альдегидов с использованием H_2O_2 как окислителя [3]. Исследуемые классы субстратов включают первичные и вторичные алифатические и ароматические спирты, альдегиды и алкены. Основное внимание уделяется не определению оптимальных условий для каждого отдельного субстрата, а пониманию различных

факторов, влияющих на реакционную способность каталитической системы Mn-tmtacn, и изучению того, какие функциональные группы окисляются предпочтительно. В этой каталитической системе, реакционную способность которой можно регулировать путем изменения карбоксилато-лигандов образованных *in situ* димеров $[\text{Mn}^{\text{III,III}}_2(\text{O})(\text{RCO}_2)_2(\text{tmtacn})_2]^{2+}$, используется H_2O_2 высокоэффективным способом. Кроме того, некоторые субстраты, содержащие более одной чувствительной к окислению группы, могут быть избирательно окислены, в некоторых случаях даже в отсутствие защитных групп.

В работе [4] показано аэробное окисление циклоалканов, спиртов и этилбензола в присутствии нового радикально-цепного промотора NHS (N-гидроксисахарина).

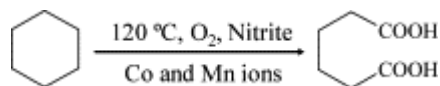


N-гидроксисахарин

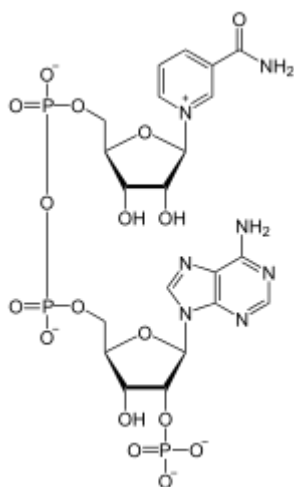
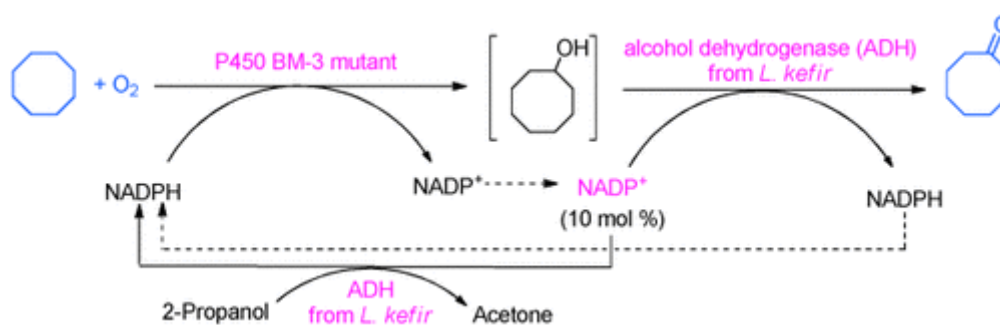
Такой метод в сочетании с солями металлов, особенно Co, или другими добавками обеспечивает селективное каталитическое автоокисление углеводородов, спиртов и алкилбензолов в мягких условиях (25–100°C, O_2 1 атм). Было исследовано влияние растворителя, температуры и природы добавок, чтобы получить оптимизированный метод окисления для различных систем. Комбинация NHS/Co была более реакционноспособной, чем NHPI/Co в автоокислении циклоалканов. Напротив, обратный порядок реакционной способности наблюдался при автоокислении этилбензола и спиртов. На основе соображений энергии диссоциации связи предполагается, что это является результатом изменения стадии, ограничивающей скорость, с использованием более реакционноспособных этилбензола и спиртовых субстратов. При автоокислении модельного циклоалкана, циклододекана, наилучшие результаты (90% селективность по отношению к смеси спирта и кетона 4:1 при конверсии 24%) были получены с NHS/Co(acac)₃ в PhCF_3 при 80°C. Конкурентные эксперименты показали, что, в отличие от общепринятого мнения, образование дикарбоновой кислоты путем раскрытия цикла не является результатом дальнейшего окисления кетонового продукта. Предполагается, что продукты с разомкнутым циклом являются результатом β -расщепления циклоалкоксирадикала, образующегося в результате (катализируемого металлом) разложения гидропероксида. Это подавляется в присутствии NHS (или NHPI), которые эффективно удаляют алкокси-радикалы. 135+ миллионов публикаций

Комплекс рутения (II) *cis*-[Ru(6,6'-Cl₂bpy)₂(OH₂)₂](CF₃SO₃)₂ является сильным катализатором окисления по C-H-связи углеводородов, в том числе линейных алканов, с использованием трет-бутилгидропероксида в качестве терминального окислителя [5]. Спирты могут быть окислены по этому методу до соответствующих альдегидов/кетонс с высоким выходом продукта при температуре окружающей среды. Окисление катализатора Ce (IV) в водном растворе дает *cis*-[Ru(VI)(6,6'-Cl₂bpy)₂O₂]²⁺, который выделяют в виде зелено-желтой перхлоратной соли (2). Полученный комплекс является мощным стехиометрическим окислителем для окисления циклоалканов в мягких условиях. Окисление *cis*-декалина сильно стереоретенционно; *cis*-декалинол получается с высоким выходом, а образования *trans*-декалинола не наблюдается. Механистические исследования, показывающие большой первичный кинетический изотопный эффект, предполагают путь отщепления атома водорода. Относительная реакционная способность циклоалканов по отношению к окислению с помощью исходного катализатора была исследована в конкурентных экспериментах, и представлены сравнения с процессами типа Gif.

В работе [6] исследовано окисление циклоалканов молекулярным кислородом с использованием изоамилнитрита в мягких условиях. Циклоалканы легко окисляются молекулярным кислородом с образованием соответствующих циклоспиртов, циклоалканонов и дикарбоновых кислот при температуре 120 С или ниже. Окислению циклоалканов способствовало добавление растворимых ионов Со и Мп.



Показано [7], что для непосредственного окисления циклоалканов до соответствующих циклических кетонов требуется совсем немного: молекулярный кислород - в качестве окислителя, вода – в качестве растворителя, кофактор НАДФ (и немного 2-пропанола для его восстановления), а также два каталитических фермента – гидроксирование монооксигеназы Р450 и алкогольдегидрогеназы.



НАДФ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат)

Известно, что N-гидроксифталимид (NHPI) является эффективным катализатором окисления углеводородов. Каталитическая активность производных NHPI обычно увеличивают путем введения электроноакцепторной группы в бензольное кольцо. В предыдущем отчете были получены два производных NHPI, содержащие фторированную алкильную цепь, и исследована их каталитическая активность в реакции окисления циклоалканов. Было обнаружено, что фторированные производные NHPI демонстрируют лучшие выходы в реакции окисления. В продолжение исследований с фторированными производными NHPI целью работы [8] было исследование каталитической активности производных NHPI путем введения атомов фтора в бензольное кольцо NHPI. Получен 3,4,5,6-тетрафтор-N-гидроксифталимид (F₄-NHPI) и впервые исследована его каталитическая активность в окислении двух различных

циклоалканов. Было обнаружено, что F₄-NHPI показал более высокую каталитическую эффективность по сравнению с исходным катализатором NHPI в проведенных реакциях. Также было обнаружено, что присутствие фторированного растворителя и добавки ускоряет окисление.

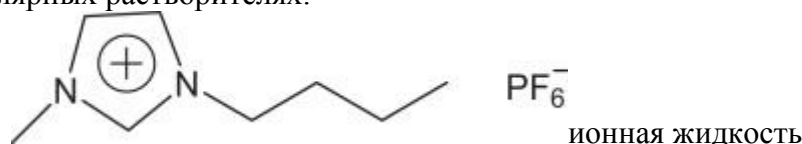
Таблица 1

Выход продуктов окисления циклогексана кислородом воздуха (10 атм.) при 100⁰С в течение 6 ч в присутствии 0,025 ммоль катализатора, 0,02 ммоль Co(OAc)₂ 4H₂O и 0,01 ммоль Mn(OAc)₂ 4H₂O

	Катализатор	Добавка Zr(acac) ₄	Растворитель	Выход продукта, %			Общий выход, %
				спирт	кетон	дикарбоновая кислота	
1	NHPI	-	-	40	59	1	25,9
2	F ₄ -NHPI	-	-	48	50	2	33,8
3	NHPI	-	TFT	48	52	следы	17,4
4	F ₄ -NHPI	-	TFT	46	53	1	82,2
5	NHPI	-	AcOH	27	4	69	68,0
6	F ₄ -NHPI	-	AcOH	30	4	66	89,0
7	NHPI	0,01	-	47	52	1	38,1
8	F ₄ -NHPI	0,01	-	50	48	2	49,6
9	NHPI	0,01	TFT	52	48	Следы	22,2
10	F ₄ -NHPI	0,01	TFT	36	60	4	100
11	NHPI	0,01	AcOH	27	8	65	77,0
12	F ₄ -NHPI	0,01	AcOH	30	7	63	85,9

Смесь циклического кетона и спирта получают каталитическим окислением соответствующего циклоалкана или каталитическим разложением соответствующего гидропероксида циклоалкила [9]. Золото, нанесенное на пористый кристаллический силикат, содержащий менее примерно 2 мас. % алюминия или кристаллический фосфат используют в качестве катализатора. Материал носителя необязательно содержит один или несколько гетероатомов.

Каталитическое перекисное окисление (H₂O₂) циклогексана в ионной жидкости (ИЖ) с использованием комплекса тетрамеди (II) [(CuL)₂(μ₄-O,O',O'',O''' -CDC)]₂·2H₂O [HL= 2-(2-пиридилметиленамино)бензолсульфо кислота, CDC = циклогексан-1,4-дикарбоксилат] в качестве катализатора изучено в работе [10]. Значительное улучшение каталитических характеристик с точки зрения выхода продукта (до 36%), общего выхода (до 529), времени реакции, селективности по отношению к циклогексанону и легкой рециркуляции (незначительная потеря активности после трех последовательных циклов) наблюдаются при использовании 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата в качестве выбранной ИЖ вместо молекулярного органического растворителя, включая обычно используемый ацетонитрил. Обсуждается каталитическое поведение в ИЖ и в различных молекулярных растворителях.



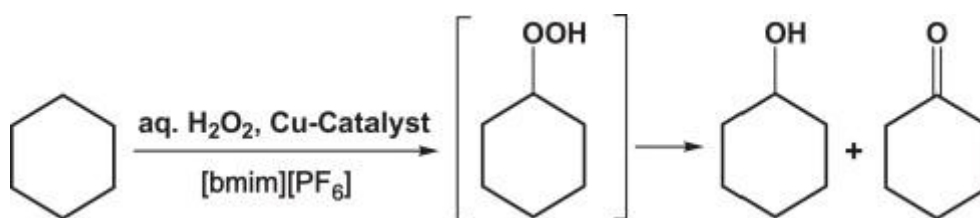
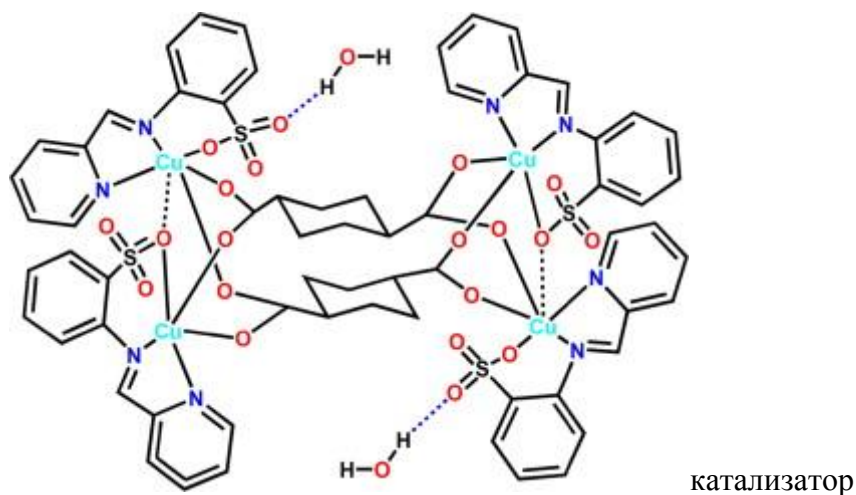


Таблица 2.

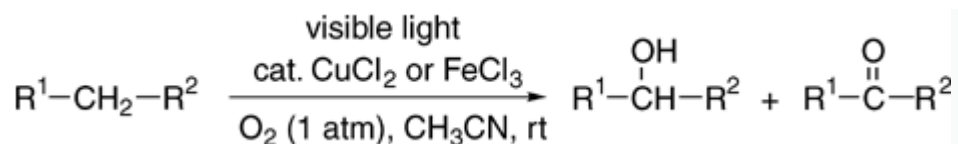
Влияние параметров реакции на выход целевых продуктов окисления циклогексана

	Количество катализатора, моль/л	Добавка (Py), моль/л	Время, мин.	Выход продуктов, %		
				спирт	кетон	всего
1	$2 \cdot 10^{-4}$	0,005	15	3,2	1,1	4,3
2	$2 \cdot 10^{-4}$	0,005	60	9,8	2,4	12,2
3	$2 \cdot 10^{-4}$	0,005	120	19,0	4,0	23,0
4	$2 \cdot 10^{-4}$	0,005	240	15,2	5,1	20,3
5	$2 \cdot 10^{-3}$	0,005	15	5,0	1,8	6,8
6	$2 \cdot 10^{-3}$	0,005	60	10,2	3,9	14,1
7	$2 \cdot 10^{-3}$	0,005	120	25,3	8,9	34,2
8	$2 \cdot 10^{-3}$	0,005	240	22,0	9,0	31,0
9	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	15	7,3	1,5	8,8
10	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	60	14,8	3,2	18,0
11	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	28,9	7,1	36,0
12	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	240	23,6	9,7	33,3
13	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	7,7	4,3	12,0
14	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	7,9	5,3	13,2
15	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	8,6	7,3	15,9
16	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	24,8	6,6	31,4
17	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	15,7	7,7	23,4
18	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	0,7	0,1	0,8
19	$2 \cdot 10^{-2}$	0,005	120	2,7	1,2	3,9

В работе [11] циклоалканы и арилалканы превращаются в родственные им спирты и кетоны с выходами и селективностью от умеренных до высоких при комнатной температуре с периодом натрия в присутствии тетраарилпорфириновых

комплексов марганца(III), связанных с имидазолом и бромидом тетра- *n*- бутиламмония в CH₂Cl₂-H₂O растворе.

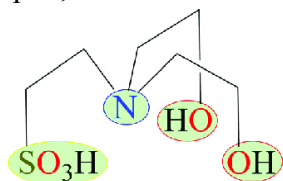
Облучение видимым светом алканов и циклоалканов в ацетонитриле с катализаторами CuCl₂ и FeCl₃ в атмосферном кислороде эффективно давало соответствующие спирты и кетоны; в этих реакциях общая селективность по продуктам не так сильно снижалась с увеличением конверсии алкана. Например, циклогексанол и циклогексанон были образованы с приблизительной селективностью 70% при конверсии 50%, так как переокисление продуктов происходит медленнее, чем окисление циклогексана. Значения относительной реакционной способности циклоалканов увеличивались по мере уменьшения размеров их колец. Установлено, что при окислении гексана отношение реакционной способности C¹-C²-C³-H составляет 1,0/1,4/1,8 с CuCl₂ и 1,0/4,6/6,6 с FeCl₃ соответственно. Тoluол и дифенилметан оказались более реакционноспособными, чем циклогексан, с FeCl₃, как и ожидалось, тогда как алкан окислялся быстрее, чем бензильные соединения в отдельной реакции с CuCl₂. Кроме того, окисление алкана можно было бы проводить сравнимым образом с солнечным светом вместо искусственной лампы [12]



Окисление циклоалканов или алкиларенов молекулярным кислородом и ацетальдегидом в качестве расходуемого совосстановителя эффективно протекает в сжатом (сверхкритическом) диоксиде углерода (scCO₂) в мягких многофазных условиях [13]. Катализатор не требуется, а онлайн-измерения методом ATR-FTIR высокого давления показывают, что путь радикальной реакции гетерогенно инициируется нержавеющей сталью стенок реактора. Для вторичных атомов углерода наблюдаются высокие отношения кетона к спирту (3,5-7,9), скорее всего, из-за быстрого последовательного окисления спиртовых интермедиатов. Поскольку реакции расщепления C-C обнаруживаются лишь в очень небольшой степени, третичные атомы углерода превращаются в соответствующие спирты с высокой селективностью. Детальный анализ распределения продуктов и других механистических данных позволяет предположить, что ацетальдегид действует не только как жертвенный акцептор кислорода, но также как эффективный донор атома водорода для пероксо- и оксо-радикалов и как важнейший восстановитель для гидропероксо-интермедиатов. Было показано, что по сравнению с другими инертными газами, такими как сжатый N₂ или Ar, использование диоксида углерода увеличивает выход оксигенатов алканов при идентичных условиях реакции.

Три новых координационных соединения тетрамеди (II) были легко получены из Cu(NO₃)₂, трифункциональной аминспиртовой сульфокислоты (H(3)bes, N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-аминоэтансульфокислота) в качестве основного строительного блока и бензолкарбоновой кислоты в качестве поддерживающего лиганда (т.е. бензойной (Hba), 4-гидроксибензойной (Hfba) или 3-гидроксибензойной (Hthba) кислотой). Получены микрокристаллические продукты [Cu-4(μ-Hbes)(3)(μ-H(2)bes)(μ-L)]₂H₂O (L=ba(-) (1), fhba(-) (2) и thba(-) (3)), были полностью охарактеризованы с помощью FTIR (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье), элементного анализа, ESI-MS (масс-спектрометрия с ионизацией электрораспылением) и рентгеновской дифракции монокристаллов. методы. Соединения 1-3 применялись в качестве эффективных гомогенных катализаторов в окислительной C-H-функционализации алканов (циклоалканов и пропана). Были исследованы две различные модельные реакции: (1) мягкое окисление алканов перекисью водорода с образованием спиртов и кетонов и (2)

мягкое карбоксилирование алканов монооксидом углерода, водой и пероксодисульфатом калия с получением карбоновых кислот. Для этих реакций изучалось влияние различных параметров, а также механистических и селективных характеристик.



аминоэтансульфоукислота)

катализатор

N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3

Таблица 3.

Влияние природы катализатора на выход продуктов окисления циклоалканов

Субстрат	Катализатор	Выход, %		
		спирт	кетон	всего
Циклопентан	1	6,1	7,2	13,3
	2	4,0	5,0	9,0
	3	2,6	4,3	6,9
Циклогексан	1	8,9	6,9	15,8
	2	7,6	5,3	12,9
	3	7,8	4,3	12,1
Циклогептан	1	13,1	12,8	25,9
	2	13,4	12,6	26,0
	3	9,6	13,2	22,8
Циклооктан	1	9,7	16,3	26,0
	2	6,5	13,1	19,6
	3	6,0	13,2	19,6

ЛИТЕРАТУРА

1. Hui L. Advances and perspectives in catalysts for liquid-phase oxidation of cyclohexane / L. Hui, S. Yuanbin, T. Wang // *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. – 2012. – Vol. 6. – pp. 356-368.

2. Kirillov M.V. Mixed-ligand aminoalcohol-dicarboxylate copper(II) coordination polymers as catalysts for the oxidative functionalization of cyclic alkanes and alkenes / M.V. Kirillova, P. Paiva, W. Carvalho, D. Mandelli // *Pure and Applied Chemistry*. – 2017. – Vol. 89, N 1. – pp. 61-73.

3. Saisaha P. Selective Catalytic Oxidation of Alcohols, Aldehydes, Alkanes and Alkenes Employing Manganese Catalysts and Hydrogen Peroxide / P. Saisaha, M. van der Meer, M. Hage, B. Feringa // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2013. – Vol. 355, N 13. – pp. 2591-2603.

4. Baucherel X. Aerobic Oxidation of Cycloalkanes, Alcohols and Ethylbenzene Catalyzed by the Novel Carbon Radical Chain Promoter NHS (N-Hydroxysaccharin) / X. Baucherel, L. Gonsalvi, I. Arends, S. Ellwood // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2004. – Vol. 346, N 2-3. – pp. 286-296.

5. Che C-M. Stoichiometric and catalytic oxidations of alkanes and alcohols mediated by highly oxidizing ruthenium-oxo complexes bearing 6,6'-dichloro-2,2'-bipyridine / C-M. Che, K-W. Cheng, M. Chan, T. Low // *Journal of Organic Chemistry*. – 2000. – Vol. 65, N 23. – pp. 7996-8000.

6. Suzuki Y. Direct oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen to dicarboxylic acids using isoamyl nitrite / Y. Suzuki, E. Harada, K. Nakamura, Y. Takeda // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. – 2007. – Vol. 276, N 1-2. – pp. 1-7.

7. Staudt S. Direct oxidation of cycloalkanes to cycloalkanones with oxygen in water / S. Staudt, E. Burda, C. Giese, C. Muller // *Angewandte Chemie Inter. Edit.* – 2013. – Vol. 52, N 8. – pp. 2359-2363.

8. Guha S. An Efficient Method for the Catalytic Aerobic Oxidation of Cycloalkanes using 3,4,5,6-Tetrafluoro-N-Hydroxyphthalimide (F₄-NHPI) / S. Guha, Y. Ishli // *Egyptian Journal of Chemistry.* – 2022. – Vol 65, N 2. – pp. 327-335.

9. Patent US 0920021, 2004. – Catalysts for cycloalkanes oxidation and decomposition of cycloalkyl hydroperoxide / J. Tullar /.

10. Ribeiro A. Catalytic oxidation of cyclohexane with hydrogen peroxide and a tetracopper(II) complex in an ionic liquid / a. Ribeiro, L. Martins, S-H. Armando, J. Pombeiro // *Comptes Rendus Chimie.* – 2015. – Vol, 18, N 7. – pp 758-765.

11. Mohajer D. Oxidation of Cycloalkanes and Arylalkanes with Sodium Periodate Catalysed by Manganese Porphyrins / D. Mohajer, R. Tayeb, H. Goudarziafshar // *Journal of Chemical Research, Synopses.* – 1998. – Vol. 5, N 12. – pp. 822-823.

12. Takai K. Photocatalytic Oxidation of Alkanes with Dioxygen by Visible Light and Copper(II) and Iron(III) Chlorides: Preference Oxidation of Alkanes over Alcohols and Ketones / K. Takai, J. Yamamoto, K. Kimihiro, K. Tomonori // *Bulletin of Chemical Society of Japan.* – 2004. – Vol. 77, N 12. – pp. 2251-2255.

13. Theysen N. Selective oxidation of alkanes with molecular oxygen and acetaldehyde in compressed (supercritical) carbon dioxide as reaction medium / N. Theysen, Z. Hou, W. Leitner // *Chemistry.* – 2006. – Vol. 12, N 12. – pp. 3401-3409.

14. Costa I. Tetracopper(II) Cores Driven by an Unexplored Trifunctional Aminoalcohol Sulfonic Acid for Mild Catalytic C–H Functionalization of Alkanes / I. Costa, M.V. Kirillova, V. Andre, T. Fernandes // *Catalysis.* – 2019. – Vol. 9, N 4. – pp. 321-327.

ПРИРОДНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УСТЬ-ТАРСКОГО РАЙОНА

Аннотация. В статье представлена геолого-геоморфологическая и ландшафтная характеристика Усть-Тарского физико-географического района. Приведены данные, полученные в ходе экспедиционной работы.

Ключевые слова: геологическое строение, формы рельефа, ландшафты, структура

Усть-Тарский физико-географический район расположен на севере Омской области в пределах подтаежной природной зоны. Район характеризуется контрастностью ландшафтной структуры, отличающей его от соседних территорий.

Целью экспедиционного исследования района было изучение особенностей природных компонентов района. В пределах исследуемой территории, реки глубоко врезаются в преимущественно равнинный рельеф, вскрывают отложения более раннего возраста. На водораздельной поверхности Таро-Туйской равнины господствует кочковская свита, сформировавшаяся в верхнем плиоцене. Река Тара и ее притоки вскрывают нижележащие слои бещеульской свиты, сформировавшейся в нижнем и среднем миоцене. Наибольший врез в равнину характерен для Тары и Иртыша, что приводит к вскрытию еще более древних отложений: абросимовской и журавской свит (первые слои журавской свиты появляются возле д. Киргап).

Среди неогеновых отложений преобладают среднезернистые пески. Миоценовые отложения выходят на дневную поверхность по р. Таре возле с. Кондратьево, вблизи д. Окунево и от устья р. Булумбаевка до бывшей д. Мурлы.

Отложения абросимовской свиты (нижний миоцен) перекрывают отложения журавского горизонта (верхний олигоцен). Они представлены алевритами, алевритовыми глинами и песками с растительными остатками, с линзами глин и бурого угля. Из других полезных ископаемых исследуемого района необходимо отметить слои выделяемые в обнажении крутого берега Тары: пласты кварцевого (стекольного) песка, тонкие слои неогеновой глины (которая является очень жирной и пластичной, поэтому пригодна для изготовления гончарных изделий, только при добавлении песка или растительных волокон), слои охры и бурого угля.

В раннем неогене активизировались тектонические движения, вызвавшие развитие эрозионных процессов и образование толщи аллювиальных и аллювиально-озерных отложений. Это преимущественно пески мощностью до 50 м, относимые к бещеульской свите.

Плиоценовые отложения имеют озерный, озерно-аллювиальный и субаэральный генезис. Это отложения кочковской свиты. Отложения свиты делятся на две пачки: нижнюю – песчанистую и верхнюю – глинистую и суглинистую. В раннекочковское время усиливались тектонические движения, что привело к формированию аллювиально-озерных мелкозернистых песков с прослоями супесей, алевритов и глин. В них прослеживается четкая горизонтальная и косая слоистость. Общая мощность их не превышает 15-30 м, а на положительных структурах они местами выклиниваются. Пески чаще мелкозернистые, реже пылеватые и среднезернистые. Естественная влажность песков велика: чаще всего они водонасыщены. Такие колебания объясняются тем, что пески глинистые, величина пылеватой фракции в них достигает 27%. Пески кочковской свиты преимущественно несупффузионные, но местами развивается механическая

суффозия, например провалы земли возле с. Поречье и Пологрудово. Вверх по разрезу пески сменяются суглинками с прослоями супесей, глин.

В позднекочковское время формировались глинистые осадки мощностью от 10 до 20 м. Это глины средние и тяжелые, реже суглинки карбонатные с обломками раковин моллюсков и мелкими известковистыми конкрециями, чаще с комковатой и плитчатой отдельностью. Генезис отложений озерный и озерно-аллювиальный. В обнажении берега русла р. Булумбаевки видны породы, слагающие эту территорию. Это слой охры – мощностью до 30 см. Ниши вымывания охры образовались на высоте 2 м от уровня межени. Кроме того, здесь встречается карбонатный суглинок со слоем ракушечника и с многочисленными включениями журавчиков в слое болотного мергеля.

По-видимому, здесь происходила добыча карбонатного сырья и охры. Рядом с речкой встречаются карьеры начала 20 века, сейчас они покрыты мощным слоем дерна и заросли соснами диаметром до 50 см. Карьеры шириной от 2 до 3 м и более крупные достигающие в диаметре до 10-15 м, глубиной от 1,5 до 2 м. Рядом с карьерами было обнаружено примитивное орудие просеивания добываемой породы, представляющее собой двузубчатые вилы с натянутой между ними проволоочной сеткой. Возле бывшей деревни Мурлы сохранились остатки печи по обжигу известкового сырья [3].

Мощность кочковской свиты изменяется от 10 до 60 м, осадки ее залегают на неровной кровле пород миоцена. Из сказанного выше ясно, что в породах свиты, могут развиваться оврагообразование, механическая суффозия, просадки.

Четвертичные рельефообразующие породы развиты повсеместно. Кровля их совпадает с современной орографической поверхностью. Мощность четвертичной толщи колеблется в значительных пределах, что связано с положением ее относительно структур мезо-кайнозойского чехла, а также режимом неотектонических движений. Породы смирновской свиты мало отличаются от кочковской свиты и очень постепенно сменяют последние. Это суглинки, пески, супеси. Мощность отложений колеблется от первых метров до 30 м. Вдоль правого берега р. Тары распространены среднечетвертичные озерно-аллювиальные отложения сузгунской свиты. Местами сохранились не смытыми породы верхнечетвертичные аллювиальные первой надпойменной террасы. В долинах рек развиты современные аллювиальные отложения пойм.

По данным геоморфологического профилирования разница в уровнях р. Тары в период половодья и межени достигает 3 м. Пойма Тары параллельно-гребневая занятая с\х посевами по высокой и средней части и зарослями ивняка по ложбинам стока, межгребневым понижениям и предтеррасным западинам. Низкая пойма с мощным наилком занята ивняком (мангрового типа), по более возвышенным местам – влажнотравьем, в котором преобладает ежевика. Подходы к воде везде затруднены, из-за мощных зарослей ивняка, большого слоя вязкого наилка или крутого склона.

Речка Булумбаевка представляет собой в сухие годы ручей, который во влажные годы превращается в речку шириной до 2 м. На ручье встречаются плотины из древесных запруд, сооруженных бобрами. Речка имеет резкие, до 90° коленчатые повороты.

Экзогенные процессы рельефообразования. В лессовидных породах механическая суффозия связана с действием талых и ливневых вод. Она захватывает верхнюю, наиболее выветрелую часть лессовидных отложений. Вымывание частиц начинается вблизи крутого берега реки, где создаются большие градиенты фильтрации. Приуроченность суффозионных форм к местоположениям с резкими перепадами высот видна по линиям заложенных геоморфологических и гипсометрических профилей (Рис.1.).

Наиболее крупные формы рельефа на исследуемой территории созданы эрозией. Выделяют склоновый и линейный вид эрозии.

Склоновая эрозия наиболее ярко проявляется в районе лесозаготовок, где в условиях сведения естественной растительности и срыва верхнего почвенного покрова тяжелой техникой наблюдается интенсивное смывание песчаных частиц в понижения.

К линейной эрозии в таежной зоне относится деформация берегов рек (боковая эрозия, плановые деформации русел рек), оврагообразование, развитие молодых балок.

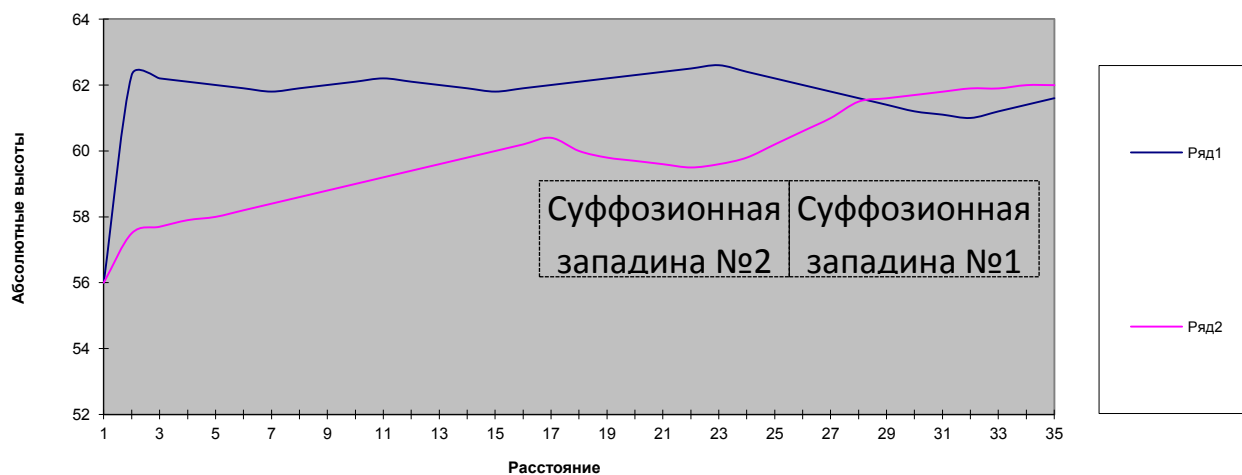


Рис.1. Гипсометрический профиль по линии р. Тара – урочище Мурлы

Пойменное междуречье Иртыша и Тары занимает значительное пространство. Протяженность поймы с юго-востока на северо-запад около 30 км. Наибольшее расстояние с запада на восток – 12 км. На этой территории две реки длительное время текут субмеридионально и между ними сформировалась обширная пойма, сложенная в основном аллювиальными отложениями Иртыша. Это было выяснено при проведении геоморфологического профилирования междуречья. Пойменные отложения Тары прослеживаются в непосредственной близости от реки. В этом районе, 2 км являются максимальным расстоянием от реки, на котором можно встретить аллювиальные отложения Тары.

Песчаные бугры обычно разделяются котловинами выдувания, размеры которых от 10 до 50 м. Форма их неправильная, а склоны сравнительно пологие (15-25°). Местами бугры сливаются, образуя небольшие группы, разделенные впадинами. Древние эоловые формы в настоящее время закреплены сосновыми борами. Образовались эти формы в основном в позднем плейстоцене. Это позволяет предположить наличие двух фаз в формировании рельефа.

Эти данные хорошо увязываются с палинологическими материалами полученными в Нижнем Приобье [1] и результатами физико-географического обследования останца Темеряк [2].

В фазу умеренно-теплого климата формировалась аллювиальная основа первой надпойменной террасы.

В последующее время древние эоловые формы перекрывались более поздними континентальными отложениями.

Итак, в настоящее время сложный рельеф исследуемой территории объясняется совокупным влиянием разнообразных экзогенных факторов рельефообразования. Наиболее крупные формы рельефа созданы деятельностью поверхностных текучих вод (долины рек, временных водотоков, овраги, лога). На водораздельной поверхности встречаются плоские поверхности, осложненные древними эоловыми формами, на

которые наложился современный суффозионно-просадочный процесс, широко протекающий как на террасовых поверхностях, так и на возвышенных междуречьях.

Ландшафтная структура. Междуречье р.Уй и Тара занято Таро-Уйской возвышенностью, которая представляет собой останец обмывания, покрытый логами эрозионного расчленения, развивающимися в послеледниковое время. Берега останца формировались в период существования приледникового подпрудного озера.

Ландшафтная структура исследуемой территории характерна для подтаежной зоны типично континентального сектора Евразии. Однако значительное эрозионное расчленение территории на фоне высоко приподнятой равнины придало определенное своеобразие ландшафтам правобережья Таро-Уйской равнины. В ландшафтной структуре территории доминируют водораздельные ландшафты, которые на участках с большим уклоном рельефа заняты коренными и псевдокоренными подтаежными ландшафтами, а на субгоризонтальных поверхностях, на место коренной растительности пришли пашня и суходольные луга. В структуре обследованного участка встречались фрагменты реликтовых фаций, сохранившихся, с более ранних климатических эпох. Их характер, причину сохранения и последующую динамику развития можно будет установить лишь при последующих экспедиционных исследованиях.

Таким образом, установленная контрастность ландшафтной структуры территории привлекала человека в этот район для первостепенного заселения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левковская Г.М. Особенности интерпретации палинологического анализа четвертичных отложений севера Западной Сибири // Четвертичный период Сибири. – М.: Наука. – 1966. – С.319-324.

2. Lomova L.A., Redkin A.G., Ashuralieva R.K., Akhkiyamova G.R., Smolentsev V.M., Bolshaniк P.V. (2021). Investigation of the effect of anthropogenic influences on the change in the geoecological conditions of urbanized territories. *Caspian Journal of Environmental Sciences*. Vol 19, N.4, 2021. – P. 691-699. doi: 10.22124/cjes.2021.5011. URL: https://cjes.guilan.ac.ir/article_5011.html.

3. Нижнетарский археологический микрорайон. [Текст]: монография / Большаник П.В., Жук А.В., Матющенко В.И. и др. - Новосибирск: Наука, 2001. – 256 с.

*Гаджиева Г.Э., ст.науч.сотр.,
Эфендиева К.М., науч.сотр.
лаборатории «Исследование антимикробных
свойств и биоповреждений»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

ДИЕНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ НА С УЧАСТИЕМ ДИЕНОФИЛОВ ВИНИЛОВОГО РЯДА

Аннотация. В представленной статье рассмотрены результаты исследований в области диеновой конденсации на основе диенофилов винилового ряда. Показаны основные закономерности протекания реакции, а также области применения синтезированных аддуктов.

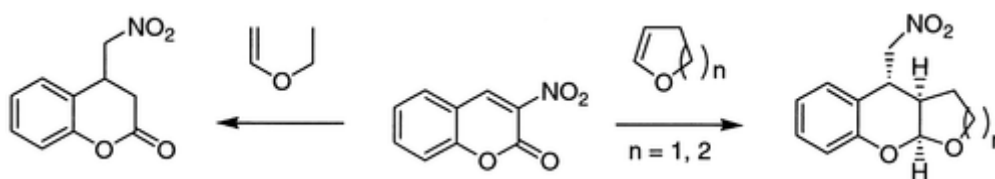
Ключевые слова: диеновая конденсация, виниловые диенофилы, энантиоселективность, регио- и стереоселективность, (4+2)-циклоприсоединение

Одними из ключевых диенофилов в реакциях диеновой конденсации являются диенофилы винилового ряда. Это обусловлено разнообразием таких соединений, а также широким диапазоном синтезируемых аддуктов. В настоящей статье показаны результаты исследований, осуществленные в этой области в течение последних десятилетий.

Так, реакция Дильса-Альдера (Д-А) 10-аллил-1,8-дихлорантрацена с 2-хлоракрилонитрилом и 1-циановинилацетатом дает исключительно *орто*-изомер, тогда как его реакция с фенилвинилсульфоном дает смесь двух изомерных аддуктов с приоритетом *орто*- изомера [1]. Реакции протекали в микроволновом режиме в ксилоле. Конфигурации этих изомеров были установлены с помощью спектров ЯМР. Результаты показали, что стерический эффект преобладает над изомерной региоселективностью в реакции Д-А вышеуказанных соединений.

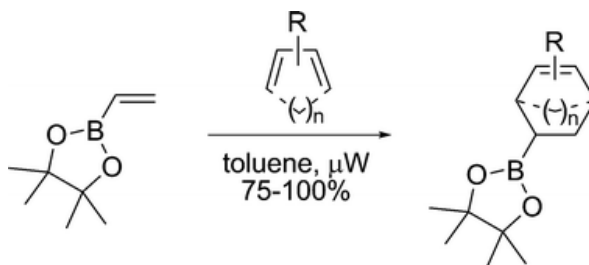
Обратная гетеро-реакция Д-А сопряженных неплоских (скошенных) оксодиенов с бутилвиниловым эфиром описана в работе [2].

[4+2]-Циклоприсоединение 3-нитрокумаринов к электронно-обогащенным диенофилам (этилвиниловый эфир, 2,3-дигидрофуран и 3,4-дигидро-2*H*-пиран) исследованы в воде, в чистом виде и в органических растворителях. Циклоприсоединения не требуют использования катализаторов и обладают высокой *эндо*-диастереоселективностью, а в воде циклические нитронаты превращаются в производные хромена в результате реакций гидролиза, декарбоксилирования и ацеталирования. Однореакторный метод, основанный на последовательных реакциях в чистом/водном растворе, позволяет получить 3-нитрокумарины для использования в качестве строительных блоков для синтеза хроманолов и тетрагидрофуро- и тетрагидропиранохроменов. Впервые исследован гидролиз циклических нитронатов, имеющих связь С-О 1,2-оксаинового кольца в составе ацетала.



В работе [4] дан обзор асимметричных [4+2]-циклоприсоединений с использованием энантимерно чистых сульфоксидов в качестве основного регулятора стереоселективности. Реакции Д-А с сулфинилдиенами и сулфинилдиенофилами, 1,3-диполярные реакции с винилсульфоксидами и гетеро-реакции Д-А являются основными задачами данного обзора. Влияние сулфинильной группы на реакционную способность, региоселективность и особенно стереоселективность этих реакций было рассмотрено в основном для того, чтобы понять синтетические возможности и ограничения действия сулфинильной группы в качестве хирального индуктора в этих реакциях. Также были отмечены очевидные недостатки предложенных стереохимических моделей.

Реакция Д-А винилборонатов может быть легко осуществлена с использованием микроволнового излучения, что дает отличные выходы циклоаддуктов [5]. Пинакол винилборонат был предпочтительным реагентом из-за его стабильности по отношению к гидролизу, простоте эксплуатации и выходу продуктов Д-А. Отмечается, что это первый пример реакции Д-А с помощью микроволнового излучения с участием борзамещенных диенофилов. Последующие *in situ* окисление циклоаддуктов пероксидом водорода в присутствии щелочей приводили к спиртам с высокой эффективностью.



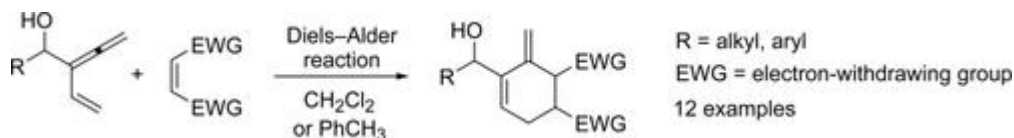
В работе [6] описан обзор недавних исследований асимметричных реакций Д-А хиральных винилсульфоксидов (сулфинилэтенов). Для получения сулфинилэтенов в виде диенофилов Д-А представлен метод Андерсена, а также новый способ диастереоселективного окисления *экзо*-2-гидрокси-10-борнилвинилсульфидов 3-хлорпероксибензойной кислотой. Последняя методология была успешно применена для легкого синтеза двух типов новых сульфоксидов, т.е., производные α -сулфинилмалеата и α -сулфинилмалеимида. Эти сулфинилдиенофилы участвуют в реакции Д-А с высокой степенью диастереоселективности. В частности, хиральные α -сулфинилмалеимида легко реагируют с диенами Д-А, имеющими довольно низкую реакционную способность, такими как фуран, с образованием соответствующих циклоаддуктов в обычных условиях. Также описано применение этих асимметричных реакций Д-А для синтеза натуральных продуктов.

Отмечается [7], что легкодоступные 5-винилдигидропиридоны подвергаются циклизации Д-А с различными диенофилами с образованием новых октадроксинолинов. Этот процесс является высокостереоселективным и дает гетероциклические продукты, содержащие синтетически полезную функциональность.

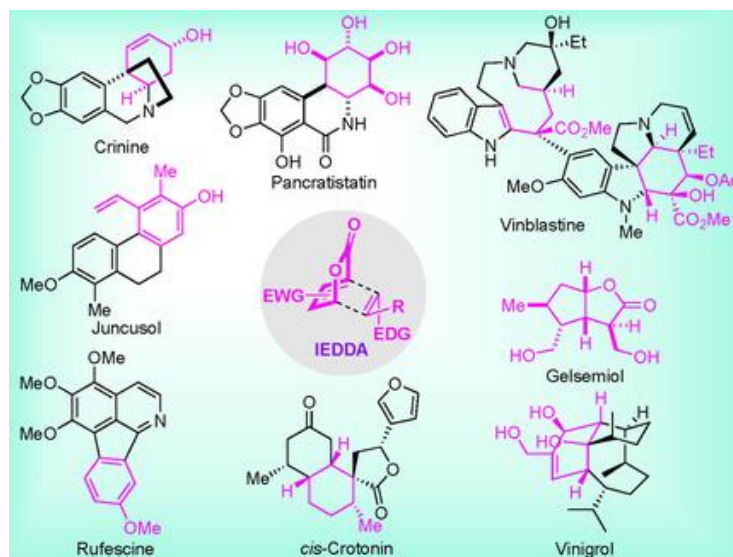
Показано, что некоторые N-винил-1,3-оксазолидин-2-тиона (N-винил-OZT) удобно использовать в качестве новых диенофилов в Eu(fod)(3)-катализируемых обратных реакциях гетеро-Д-А с участием метилового эфира бензилиденпировиноградной кислоты. Простые хиральные аналоги N-винила OZT гомогенно приводили к умеренной эндо- и фасциальной диастереоселективности по сравнению с таковыми, полученными с соответствующими N-винил-1,3-оксазолидин-2-онами. Напротив, высокие диастереоконтроли наблюдались с полученным из сахара N-виниловым OZT [8].

Виниловые алленолы, полученные реакцией альдегидов с винилпропаргилбромидом и индием, региоселективно подвергались реакциям Д-А с

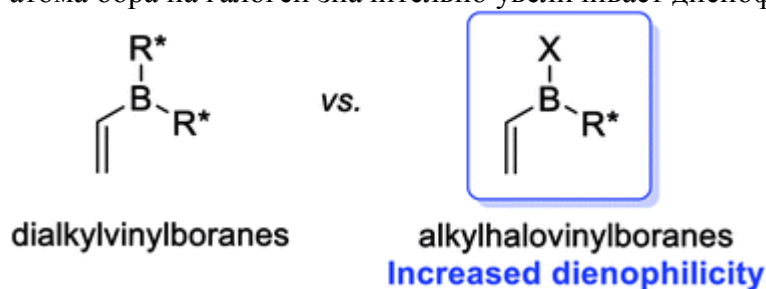
различными симметричными и несимметричными диенофилами в дихлорметане или толуоле с образованием циклогексенилметиловых спиртов, содержащих экзо-метиленовую группу, с выходом от хорошего до превосходного [9].



Реакции Д-А с обратным электронным требованием обедненных электронов 2-пиранов как электрофильных диенов широко изучались в последние пятьдесят лет [10]. Эти реакции обеспечивают эффективный доступ к бициклическим лактонам с мостиковой связью и их производным, таким как 1,3-циклогексадиены с плотной функциональностью после экструзии CO_2 и полизамещенные ароматические соединения путем отщепления. Эта реакция использовалась для синтеза многих биологически активных природных продуктов и кандидатов в лекарства. В этом обзоре подробно обсуждаются разработки этих реакций, включая некаталитические, катализируемые кислотой Льюиса и органокаталитические реакции, а также их применение в полном синтезе.



Теоретически и экспериментально исследованы реакции Д-А алкилгалогенвинилборанов [11]. Алкилгалогенвинилбораны показали более высокую реакционную способность, чем соответствующие диалкилвинилбораны. Хотя *эндо/экзоселективность* была высокой для реакций с циклопентадиеном, *фациальная селективность* для хиральных аналогов была низкой. Результаты показывают, что замена алкильной группы у атома бора на галоген значительно увеличивает диенофильность.



В реакциях Д-А 2Н-пиран-2-оны в качестве диенов могут давать большое разнообразие циклоаддуктов с четырьмя смежными углеродными стереогенными

центрами. Некоторыми из потенциально наиболее полезных, хотя и трудных для получения из-за их низкой термической стабильности, являются первичные CO₂-содержащие оксабицикло[2.2.2]октены, которые могут образовываться в виде восьми различных изомеров (два набора региоизомеров, каждый из которых состоит из четырех различных стереоизомеров). Синтез таких продуктов под высоким давлением был недавно описан в нескольких случаях, когда диенофилы, содержащие винильную группу, использовались в качестве синтетических эквивалентов ацетилена. Однако структуры первичных продуктов до сих пор подробно исследовались лишь изредка. В работе [12] представлены семь новых монокристаллических структур рентгеновской дифракции таких циклоаддуктов обеих стереоизомерных форм. Дополнительно представлена монокристаллическая структура редкого случая стабильной при комнатной температуре циклогексадиеновой системы, полученной как побочный продукт при ретро-гетеро-Д-А отщеплении CO₂ в термических условиях (микроволновое облучение), в ходе этого отщепления симметрия увеличивается и из восьми изначально возможных изомеров реагента это число в продукте уменьшается до четырех. Было обнаружено, что в соединениях оксабицикло[2.2.2]октена центросимметричная водородная связь является преобладающим мотивом, и наблюдаются разнообразные надмолекулярные структуры из-за большого разнообразия взаимодействий C–H...O и C–H...π.

Синтез 5-замещенных 6,6а-дигидроизоиндоло[2,1-а]хинолин-11(5H)-онов путем циклизации [4+2]имино-Д-А из N-арил-3-гидроксиизоиндолинонов и N-винила лактамов в безводных условиях, катализируемых кислотой Льюиса осуществлен в работе [13]. Взаимодействие N-(2-замещенных-арил)-3-гидроксиизоиндолинонов с N-винилпирролидоном в идентичных условиях приводит к образованию 2-(2-замещенных-арил)-3-(2-(2-оксопирролидин-1-ил)винил)изоиндолин-1-оновые аналоги, указывающие на стерические затруднения как на причину отклонения. Обсуждается вероятный механизм реакции, основанный на результатах рентгеноструктурного анализа и молекулярного моделирования.

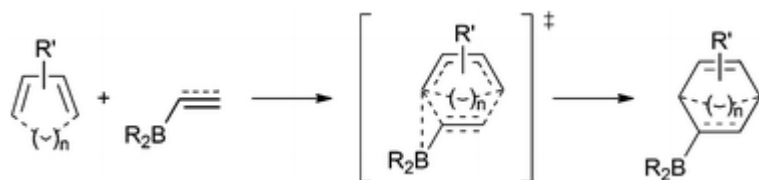
Исследование реакционной способности, регио- и стереоселективности реакций Д-А между 3-бром-, 5-бром- и 3,5-дибром-2H-пиран-2-онами и некоторыми слабоактивированными и неактивированными алкенами методом DFT проводили с использованием теории функционала плотности [14]. Исследованы и охарактеризованы четыре возможных канала реакций, связанных с образованием *мета*- и *пара*-, *эндо*- и *экзо*-циклоаддуктов. Энергия и анализ орбиталей естественных связей показали, что *мета*-региоселективность на *экзо*-пути была предпочтительной и соответствовала асинхронному согласованному механизму с полярной природой во всех циклоприсоединениях Д-А. Более того, свободные энергии активации циклоприсоединений Д-А 3,5-дибром-2H-пиран-2-она были ниже, чем у 3-бром-2H-пиран-2-она и 5-бром-2H-пирана, что соответствует экспериментальным наблюдениям.

Исследованы катализируемые кислотой Льюиса реакции Д-А диенилфосфатных эфиров. Было обнаружено, что 2-диэтилфосфорилокси-1,3-бутадиен реагирует с различными α,β-ненасыщенными карбонильными соединениями при катализе кислотой Льюиса с превосходной региоселективностью с образованием синтетически полезных производных циклогексена. Аддукты были получены в соответствии с обычными правилами реакции Д-А. В присутствии хлорида олова ациклические α,β-ненасыщенные кетоны, такие как этилвинилкетон и метилвинилкетон, быстро реагируют с диенфосфатом с образованием исключительно продуктов *пара*-присоединения с превосходными выходами. Когда диен обрабатывали сложным циклическим еноновым эфиром в присутствии хлорида железа, с хорошим выходом получали единственный *пара*-аддукт. Исследованы также катализируемые хлоридом олова реакции Д-А транс-2-диэтилфосфорилокси-1,3-пентадиена. Диенфосфат эффективно реагировал с рядом ациклических α,β-ненасыщенных кетонов, таких как метилвинилкетон, этилвинилкетон

и транс-3-пентен-2-он, с полной регио- и стереоселективностью с образованием новых производных циклогексена [15].

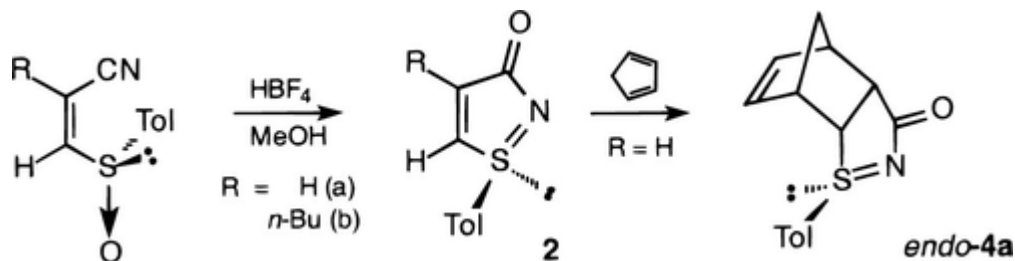
Влияние замещения бора в реакциях Д-А винилборанов было исследовано с помощью компьютерного метода, выполненного с использованием программы V3LYP/6-31G*. Для изучения реакционной способности и закономерностей регио- и стереоселективности были выбраны четыре винилборана с различными электронными и стерическими свойствами. В целом расчеты для реакций с цикlopentadiеном, транс-пипериленом и изопреном хорошо согласуются с экспериментальными результатами [16].

Реакции Д-А простых ненасыщенных боранов были исследованы с использованием вычислительных методов, и результаты были сопоставлены с результатами для аналогов дигалоген- и диалкилборанов. Результаты авторов работы [17] показывают, что активирующий эффект боронатного фрагмента невелик. Все исследованные реакции представляют собой согласованные нормальные реакции Д-А с электронно-потребностной структурой с асинхронными переходными структурами и слабыми [4+3] C-B вторичными орбитальными взаимодействиями, что объясняет низкую экспериментальную реакционную способность. Как электронные, так и стерические эффекты способствуют наблюдаемой низкой стерео- и региоселективности.



Проведены диеновые конденсации 2-нафтилвинилового эфира и т-бутилфенилвинилового эфира с цикlopentadiеном и с гексахлорциклопентадиеном. С хорошими выходами получены ароматические эфиры 2-норборнена, октагидродиметанонафталина, гексахлор-2-норборнена и дигидроальдрина. Аддукты, образующиеся с цикlopentadiеном, гидрируют до соответствующих производных норборнана и декагидродиметанонафталина и получают кристаллические производные, образующиеся с фенилазидом [18].

Из соответствующих (Z)-сульфинилакрилонитрилов с помощью HBF₄ и метанола был получен новый тип хиральных диенофилов – циклические винил-п-толилсульфилимины. Асимметричная реакция Д-А оптически чистого соединения с цикlopentadiеном в мягких термических или катализируемых условиях дает только аддукт-эндо- с полной эндо- и *pi*-фациальной селективностью. Способность сулфилиминового фрагмента усиливать диенофильную реакционную способность двойной связи аналогична способности сулфинильной группы [19].



Показано [20], что Ni(II)-2-винил-5,10,15,20-тетрафенилпорфирин реагирует с 1,4-нафтохиноном и 1,4-бензохиноном с образованием смесей жестких производных

порфирина-хинона с удлиненными π -системами. Структуры этих новых соединений были выведены из подробных экспериментов ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mujeeb S. Substituent Effects on Regioselectivity of the Diels-Alder Reactions: Reactions of 10-Allyl-1,8-dichloroanthracene with 2-Chloroacrylonitrile, 1-Cyanovinyl Acetate and [10]Phenyl Vinyl Sulfone / S. Mujeeb, U. Karama // *Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 34, N 1. – pp. 1-5.
2. Khramtsova E.E. [4+2]-Cycloaddition of butyl vinyl ether to 3-arylpyrrolo[1,2-a]quinoxaline-1,2,4(5H)-triones / E.E. Khramtsova, A. Maslivets // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2015. – Vol. 51, N 7. – pp. 1052-1053.
3. Amantini D. Uncatalyzed [4+2]-Cycloadditions of 3-Nitrocoumarins with Vinyl Ethers in Solventless Conditions. A New Entry to Chromene Derivatives / D. Amantini, F. Fringuelli, F. Pizzo // *J. Org. Chem.* – 2002. – Vol. 67, N 21. – pp. 7238-7243.
4. Garcia J. Asymmetric [4+2]-Cycloadditions Mediated by Sulfoxides / J. Garcia, Cid de-la-Plata B. // *Topics in Current Chemistry*. – 2000. – Vol. 31, N 1. – pp. 121-126.
5. Sarotti A. A facile microwave-assisted Diels–Alder reaction of vinylboronates / A. Sarotti, P. Pisano, S. Pellegrinet // *Organic and Biomolecular chemistry*. – 2010. – Vol. 8, N 22. – pp. 5069-5073.
6. Arai Y. Chiral Sulfinylethenes as Efficient Dienophiles for Asymmetric Diels-Alder Reactions / Y. Arai, T. Koizumi // *Sulfur Reports*. – 1993. – Vol. 15, N 1. – pp. 41-65.
7. Kuethe J. Diels-Alder reactions of 5-vinyl-1-acyl-2-aryl-2,3-dihydro-4-pyridones: regio- and stereoselective synthesis of octahydroquinolines / J. Kuethe, C. Brooks, D. Comins // *Org. Letters*. – 2003. – Vol. 5, N 3. – pp. 321-323.
8. Tardy S. N Vinyl1,3-oxazolidine-2-thiones as Dienophiles in Inverse Hetero-Diels-Alder Reactions: New Prospects for Asymmetric Induction / S. Tardy, A. Tatibouet, P. Rollin, G. Dujardin // *Synlett*. – 2006. – Vol. 9. – pp. 1425-1427.
9. Choi S. An Effective Diels–Alder Reaction of Vinyl Allenols with Dienophiles / S. Choi, H. Hwang, P-H. Lee // *European Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 7. – pp. 2011-2014.
10. Huang G. Inverse-Electron-Demand Diels–Alder Reactions of 2-Pyrones: Bridged Lactones and Beyond / G. Huang, C. Kouklovsky, A. Torre // *Chemistry. A European Journal*. – 2020. – Vol. 27, N 15. – pp. 342-349.
11. Pisano P. Alkylhalovinylboranes: a new class of Diels–Alder dienophiles / P. Pisano, S. Pellegrinet // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8, N 59. – pp. 33864-33871.
12. Kranjc K. Supramolecular Diversity of Oxabicyclo[2.2.2]octenes Formed between Substituted 2H-Pyran-2-ones and Vinyl-Moiety-Containing Dienophiles / K. Kranjc, A. Juranovic, M. Kocevar, F. Perdih // *Symmetry*. – 2020. – Vol. 12, N 10. – pp. 1714-1719.
13. Jha A. Aza-Diels-Alder reaction between N-aryl-1-oxo-1H-isoindolium ions and tert-enamides: Steric effects on reaction outcome / A. Jha, T-Y. Chou, Z. Aljaroudi, B. Ellis // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2014. – Vol. 10. – pp. 848-857.
14. Haglidadi M. Theoretical study on the Diels-Alder reaction of bromo-substituted 2(H)-pyrane-2-ones and some substituent vinyls / M. Haglidadi, H. Amani, N. Nab // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2015. – Vol. 80, N 10. – pp. 14-17.
15. Liu H-J. Lewis acid catalyzed Diels–Alder reactions of two useful dienyl phosphate esters / H-J. Liu, W-M. Fenh, J-B. Kim, E-N. Browne // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2011. – Vol. 72, N 10. – pp. 2163-2175.
16. Silva M. Diels-Alder reactions of vinylboranes: A computational study on the boron substituent effects / M. Silva, S. Pellegrinet, J. M, Goodman // *Archive for Organic Chemistry*. – 2003. – Vol. 10. – pp. 556-565.

17. Grimbiat N. Theoretical investigation of the Diels–Alder reactions of unsaturated boronates / N. Grimbiat, S. Pellegrinnet // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2013. – Vol. 11, N 22. – pp. 3733-3741.

18. Shostakovskii M.F. Vinyl compounds in diene synthesis / M.F. Shostakovskii, A.V. Bogdanova, T.M. Ushakova // *Bulletin of the Academy Sciences of the USSR, Division of chemical sciences*. – 1960. – Vol. 9. – pp. 1191-1195.

19. Ruano J-G. Synthesis and Diels–Alder Reactions of a New Kind of Chiral Dienophiles: Cyclic Vinyl-*p*-tolylsulfilimines / J-G. Ruano, A. Gamboa, L. Gutierrez, A-M. Castro // *ORG. Letters*. – 2000. – Vol. 2, N 6. – pp. 733-736.

20. Faustino M. Diels-Alder reactions of beta-vinyl-meso-tetraphenylporphyrin with quinines / M. Faustino, M-S. Neves, A. Tome, A. Silva // *Archive for Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 9. – pp. 332-343.

**АНАЛИЗ АССОЦИАЦИЙ ПОЛИМОРФНОГО ЛОКУСА
rs1801028 ГЕНА РЕЦЕПТОРА ДОФАМИНА *DRD2* С ПОКАЗАТЕЛЯМИ
ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ ВНИМАНИЯ В ВЫБОРКЕ СТУДЕНТОВ**

Аннотация. В работе изучено распределение показателей избирательности внимания среди студентов БГПУ им. М. Акумуллы. Среднее арифметическое значение признака в исследованной выборке составило 9,73 балла, что соответствует среднему значению признака. Анализ ассоциаций полиморфного локуса *rs1801028* гена рецептора дофамина *DRD2* с показателями избирательности внимания показал достоверное повышение частоты гомозиготного генотипа **A2/*A2* у лиц с низкими показателями избирательности внимания.

Ключевые слова: ген, полиморфизм, внимание, дофамин, рецептор

В процессе взаимодействия человека с окружающим миром когнитивные функции, такие как память, внимание, мышление, играют одну из важнейших ролей. В свою очередь, внимание относится к одной из главных функций в организации поведения. Избирательность внимания является его характеристикой и влияет на успешность обучения.

Основываясь на результатах современных исследований, можно сделать вывод, что активность нейромедиаторных систем мозга влияет на проявление черт когнитивных функций [4]. Так, избирательность внимания коррелирует с количеством такого нейромедиатора, как дофамин. Поэтому, для изучения молекулярных механизмов формирования внимания необходимо исследовать гены дофаминергической системы.

Несмотря на высокое значение наследуемость признака «внимание» ($h=0,89$), данная когнитивная функция сильно подвержена модификационной изменчивости. Так как успех обучения напрямую зависит от характеристик внимания, а избирательность способствует качественному отбору нужной информации, исследование показателей этой когнитивной функции в выборке студентов является актуальным.

Материалом исследования послужили ДНК 100 студентов БГПУ им. М. Акумуллы в возрасте от 18 до 24 лет. Забор крови для молекулярно-генетического исследования осуществлялся с добровольного согласия исследуемых. Выделение ДНК проводили из цельной венозной крови методом фенольно-хлороформной экстракции. Амплификация проводилась на амплификаторе «Терцик». Амплификаты оценивались путем проведения вертикального электрофореза в 7% полиакриамидном геле, окрашивали бромистым этидием и идентифицировали в ультрафиолетовом свете.

Также в ходе исследования было проведено тестирование по определению уровня избирательности по методике, разработанной Э.Л. Торндайком [5]. На основании результатов тестирования, выборка была разделена на три группы: группа с низким уровнем избирательности внимания – от 0 до 6 баллов по тесту, группа со средним уровнем – от 7 до 13 баллов и группа с высоким уровнем избирательности внимания – от 14 до 19 баллов. На основании полученных данных было установлено, что с наибольшей частотой в исследованной выборке встречаются высокие показатели избирательности внимания. Среднее арифметическое значение признака в исследованной выборке составляет 9,73 балла.

При генотипировании полиморфного локуса TaqIA в гене *DRD2* выявлено два аллеля – *A1,*A2 и два генотипа *A2/*A2 (наличие мутации в гомозиготном состоянии), *A1/*A2 (гетерозиготы). Аллель *A1 оставался интактным после обработки рестриктазой, а аллель *A2, несущий мутационное изменение, подвергнулся ферментативному гидролизу с образованием двух фрагментов длиной 130 и 180 пар оснований.

В ходе исследования было установлено достоверное повышение частоты генотипа A2/A2 полиморфного варианта *rs1801028* гена транспортера дофамина *DRD2* у лиц с низкими показателями избирательности внимания ($p=0,0286$).

В ходе исследования гена рецептора дофамина 2 типа (*DRD2*), несущего однонуклеотидную замену *rs1801028*, выявлено, что данный аллельный вариант обуславливает замену по типу трансверсии гуанина на цитозин в 113,412 и в 762 положениях [6].

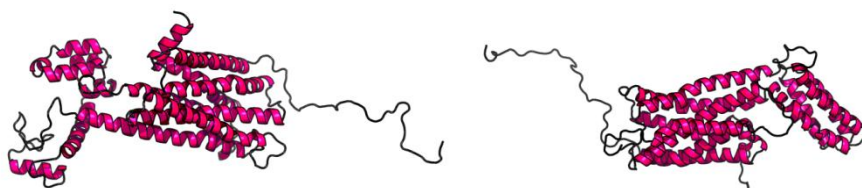
Для анализа физико-химических свойств белковых продуктов генов были использованы канонические аминокислотные последовательности из базы данных «UniProt». С помощью программы «ProtParam» были определены такие физико-химические характеристики, как молекулярная масса, индекс стабильности, алифатический индекс, коэффициент гидрофильности и рН. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические параметры белковых продуктов генов *DRD2*

Ген, замена	Длина продукта	Молекулярная масса, Да	Индекс стабильности	Алифатический индекс	рН
<i>DRD2</i> <i>rs1801028</i>	443 амк	*A1 50619,43	53,08 нестабильный	98,78	9,55
		*A2 50589.41	52,65 нестабильный		

Также было проведено пространственное моделирование белков и конформационных изменений представленных на рис. 1-2.



DRD2 DRD4

Рис. 1,2 Пространственная структура белка рецептора дофамина 2 типа (*DRD2*) и рецептора дофамина 4 типа (*DRD4*)

Анализ пространственной структуры белка рецептора дофамина *DRD2* установил, что аллельный вариант *A2* в гене *DRD2* приводит к изменению объема и индекса стабильности рецептора. Моделирование при однонуклеотидной замене, изучение физико-химических свойств дает фундамент для анализа сигнальных путей нейромедиаторной системы.

Таким образом, внимание, как когнитивная функция, на сегодняшний день является предметом изучения в различных научных дисциплинах. Создание единой концепции

развития признака «внимание», не существующей на данный момент, позволит наиболее эффективно диагностировать, лечить, предупреждать развитие расстройств внимания. Знания об особенностях изменчивости внимания в онтогенезе человека позволят создать новые формы обучения для детей с нарушением внимания и отставанием развития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирдяшкина Т.А. Методы исследования внимания (Практикум по психологии: учебное пособие. – Челябинск: Издательство ЮУрГУ, 1999.
2. Психологический словарь / Под общ. ред. А.В. Петровского, М.Г. Ярошевского. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Политиздат. – 1990. – 494 с.
3. Саидхождаева С.Н., Маджидова Ё.Н. Нейромедиаторный дисбаланс как основа развития синдрома дефицита внимания с гиперактивностью // Вестник КазНМУ. – №2. – 2016. – С.319-321.
4. Barr C.L., Wigg K.G., Feng Y., et al. (2000). Attention-deficit hyperactivity disorder and the gene for the dopamine D5 receptor. *Molecular psychiatry*, 5, 548-551.
5. Тестирование и развитие когнитивных навыков. [Электронный ресурс] / Режим доступа: URL:<https://mozgportal.ru/razvitie-mozga/razvitie-kognitivnyh-sposobnostej.html#i>.
6. Kirley A., Hawi Z., Daly G., et al. (2002). Dopamin system genes in ADHD: Toward a biological hypothesis. *Neuropsychopharmacology*, 27, 607-619.

*Гасанов А.Г., д-р хим.наук,
Гурбанова Ф.С., науч. сотр.
лаборатории «Циклоолефины»
Института нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

ЦИКЛАНОЛЫ В КАЧЕСТВЕ АЛКИЛИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

Аннотация. В представленной статье осуществлен анализ результатов научных исследований в области алкилирования различных классов органических соединений на основе циклических спиртов и их производных. Показаны перспективы применения циклических спиртов в качестве алкилирующих агентов в реакциях алкилирования.

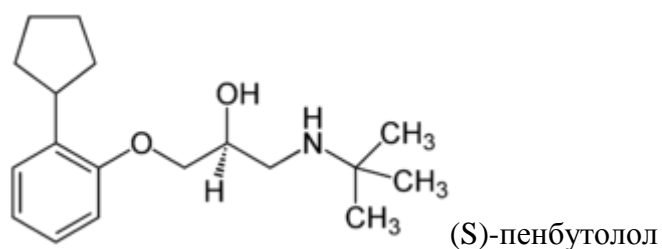
Ключевые слова: циклические спирты, алкилирование, алкилирующие агенты, циклогексанол, катализаторы алкилирования, циклопентанол

Циклические спирты являются одними из самых интересных алкилирующих агентов в реакциях алкилирования органических субстратов, что обусловлено особенностями их стерического строения. В этой работе проведен анализ работ в этой области и показаны основные закономерности протекания этих реакций.

Так, 2-циклоалкил-4-хлорфенолы были синтезированы с высоким выходом путем алкилирования п-хлорфенола циклопентанолом и циклогексанолом в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора. Также изучали влияние изменения температуры, молярного отношения п-хлорфенола к циклоспиртам, времени реакции и количества катализатора на выход целевого продукта реакции [1].

Изобретение [2] относится к производству алкилированных 1,1-дихлор- и 1,1-дибромолефинов и к полученным новым продуктам. В соответствии с другим аспектом это изобретение относится к получению алкилированного винилиденхлорида или винилиденбромида реакцией 1,1-дихлор- или 1,1-дибромэтилена с выбранным алкилирующим агентом в реакционной среде, содержащей трифторметансульфоновую кислоту. В соответствии с другим аспектом это изобретение относится к алкилату винилиденхлорида и винилиденбромида путем их взаимодействия с выбранным алкилирующим агентом в реакционной среде, содержащей трифторметансульфоновую кислоту, включая водную трифторметансульфоновую кислоту и спиртовую трифторметансульфоновую кислоту, а также один из них, также содержащий BF_3 . В соответствии с дополнительным аспектом это изобретение относится к получению алкилированных этиленов реакцией винилиденхлорида или винилиденбромида с выбранным олефином, трет-алкилгалогенидом или вторичным или третичным спиртом в реакционной среде, содержащей трифторметансульфоновую кислоту. Показано, что в качестве спиртового компонента могут быть использованы циклические спирты ряда $\text{C}_5\text{-C}_8$.

Региоселективное алкилирование фенола циклопентанолом достигается над глиной Montmorillonite K-10 с образованием 2-циклопентилфенола, ключевого промежуточного продукта. Синтез оптически активного (*S*)-пенбутолола, важного антигипертензивного препарата, осуществляется в 5 стадий из 2-циклопентилфенола с использованием асимметричного дигидроксилирования Шарплесса.



4-Алкиламинопиридины образуются путем алкилирования 4-аминопиридина циклогексанолом, циклопентанолом и 2-пропанолом в серной кислоте [4].

Изучено алкилирование толуола циклопентанолом и циклогептанолом в присутствии серной кислоты и показана низкая селективность в этих реакциях [5]. К смеси, состоящей из 1,5 моля толуола и 0,5 моля циклоалканолом при 20⁰С при постоянном перемешивании и охлаждении по каплям добавляли 1,5 моль серной кислоты. Затем смесь перемешивали в течение еще 2-х часов, органический слой отделяли, промывали водой и 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия, сушили над Na₂CO₃. После вакуумной фракционной перегонки получили продукт моноалкилирования. Циклопентилтолуол имел температуру кипения 113-115⁰С (2 кПа).

Эффективность глин, обработанных *p*-толуолсульфокислотой (*p*-ТСК), исследовали при алкилировании *p*-крезола при микроволновом облучении без растворителя [6]. Различные аспекты исследований реакции включают изменение температуры, продолжительности контакта между реагентами, молярного отношения крезолом к циклогексанолу и глины, обработанной *n*-ТСК в разной степени. Было обнаружено, что сила кислоты, а также параметры реакции, такие как температура и время, являются основными факторами, контролирующими реакцию способность и селективность. Реакцию проводили в интервале температур 413-443 К. В области низких температур доминирует *O*-алкилирование, а при более высоких температурах получали *S*-алкилированный *p*-крезол. Катализатор сохранял каталитическую активность даже после трех последовательных прогонов. Результаты, полученные с глинами, сравнивали с другими твердыми кислотными катализаторами, такими как глина, полученная с заменой алюминия, глина, обработанная соляной кислотой, и К-10.

Селективные по форме катализаторы для алкилирования бифенила циклогексанолом были приготовлены путем модификации цеолита МСМ-22 с использованием процесса химического жидкостного осаждения тетраэтилортосиликатом [7]. Модифицированные катализаторы МСМ-22 были охарактеризованы с помощью дифракции рентгеновских лучей, N₂ физической адсорбции-десорбции, NH₃ температурно-программируемой десорбции и адсорбированного пиридином инфракрасной спектроскопии. Результаты показали, что SiO₂ осаждается в основном на внешних поверхностях цеолита, при этом в цеолите МСМ-22 после модификации не наблюдается значительных структурных изменений. Осажденный SiO₂ может уменьшить количество внешних кислотных центров Бренстеда цеолитов без заметного уменьшения общего количества кислотных центров. Формо-селективное алкилирование бифенила циклогексанолом проводили на синтезированных катализаторах. Селективность 4-циклогексилбифенила и 4,4'-циклогексилбифенила достигала максимума 80,4% и 63,7% соответственно, когда реакцию проводили в течение 200 минут при 190⁰С. при атмосферном давлении. Данные экспериментов показали, что реакции изомеризации на внешних кислотных центрах Бренстеда были эффективно уменьшены. Кроме того, каталитическая активность использованных цеолитов почти восстанавливалась путем прокаливания.

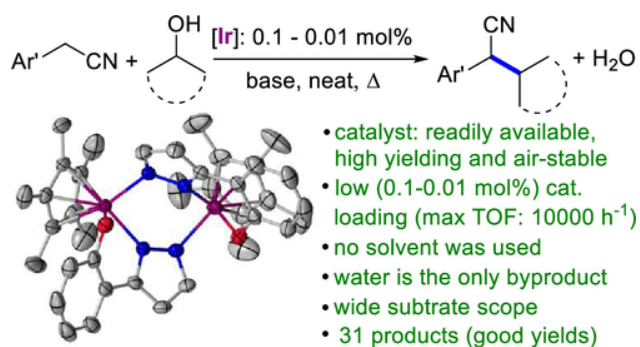
Изучен простой синтез наночастиц гексагонального α -цирконийфосфата (ZP) в качестве эффективного, экологически чистого и пригодного для повторного использования твердого кислотного катализатора. Поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС) использовались в качестве органической матрицы, которая являлась

диспергирующими агентами и действовала как матрица для наночастиц. По-видимому, водородные связи между ZP и PVA или PVP вдоль полимерных цепей приводят к лучшему диспергированию ZP, образованного *in situ*. Чистые наночастицы ZP гексагональной формы были получены после прокаливания PVA/ZP или PVP/ZP. Катализаторы были охарактеризованы несколькими физико-химическими методами. Кислотные свойства изучали при алкилировании фенола циклогексанолом в условиях отсутствия растворителя, в результате чего получали 2-циклогексилфенол (2-CP), 4-циклогексилфенол (4-CP) и 2,4-дициклогексилфенол (2,4-DCP). Эту реакцию алкилирования также проводили над P_2O_5/Al_2O_3 , P_2O_5/SiO_2 , α -ZrP (полученный в отсутствие полимеров) и различные ионные жидкости с использованием циклогексанола и циклогексена в качестве алкилирующих агентов. При использовании гексагональных наночастиц ZP в качестве катализатора в оптимизированных условиях реакции были получены отличное превращение фенола и селективность по отношению к 4-CP. Катализатор легко извлекался из реакционной смеси, регенерировался и повторно использовался по меньшей мере четыре раза без значительной потери его каталитической активности [8].



N-алкилирование морфолинов алифатическими и алициклическими спиртами в газовой и твердой фазе была исследовано в реакторе с неподвижным слоем над $CuO-NiO-\gamma-Al_2O_3$ катализатором, полученным методом пропитки [9]. Показано, что *N*-метилморфолины образуются с конверсией 95,3% и с 93,8%-ной избирательностью. При этом соответствующая кажущаяся энергия активации составляет 46,20 кДж/ моль. Настоящая каталитическая система также применима к другим нижшим первичным спиртам. Однако вторичные спирты обладают относительно низкой селективностью по продукту, так как образующийся кетон является более бедным электрофилом, чем альдегид. Для циклогексанола низкая конверсия и селективность в основном обусловлены стерическими эффектами. Катализатор демонстрирует высокую каталитическую активность без явных колебаний в течение длительного периода 120 часов.

Сообщается [10] о хорошо известном и легкодоступном димерном комплексе иридия (III), устойчивом на воздухе, катализирующем α -алкилирование арилацетонитрилов с использованием вторичных спиртов с выделением воды в качестве единственного побочного продукта. α -Алкилирование эффективно проводили при 120°C в условиях отсутствия растворителя с очень низкой загрузкой катализатора (0,1-0,01 мол.%). Различные вторичные спирты, включая циклические и ациклические спирты, а также широкий спектр арилацетонитрилов, несущих различные функциональные группы, были превращены в соответствующие α -алкилированные продукты с хорошими выходами. Исследование механизма показало, что реакция протекает через активацию спирта за счет взаимодействия металл-лиганд с образованием реакционноспособных иридий-гидридных частиц. В общем случае реакцию можно представить в следующем виде:

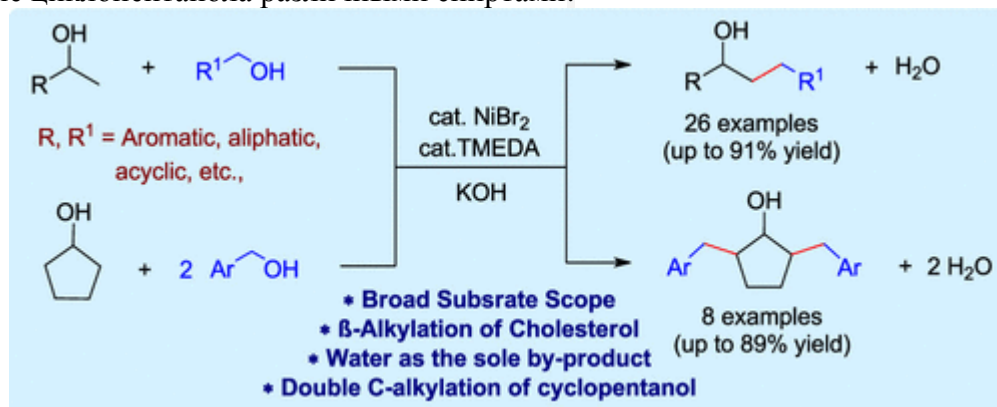


Авторы изучили влияние различных параметров реакции на выход целевого продукта.
Таблица 1.

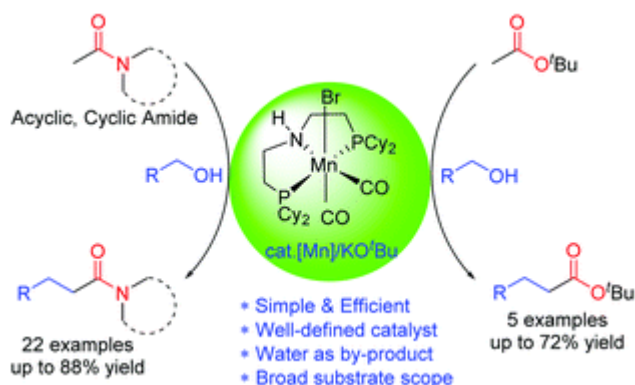
Влияние различных параметров реакции алкилирования фенилацетонитрила циклогексанолом на выход целевого продукта

Содержание комплекса иридия, мол. %	Содержание KO-t-Bu, моль %	Содержание циклогексанола, экв	Температура, °C	Время, ч.	Выход, %
3	30	2.5	125	24	>99
2	30	2.5	125	6	>99
1	30	2.5	125	6	>99
0.5	30	2.5	125	1	>99
0.1	30	2.5	125	1	>99
-	30	2.5	125	1	0
0.1	-	2.5	125	1	0
0.1	20	2.5	125	1	94
0.1	30	2.5	110	1	96
0.1	30	2.0	120	1	>99
0.4	30	2.0	120	1	63
0.4	30	1.1	120	1	92
0.4	30	1.1	120	1.5	>99
0.4	30	2.0	120	1	81

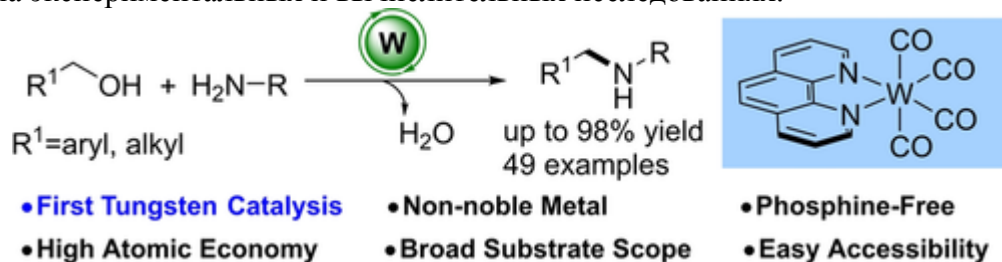
Сообщается [11] о безакцепторном двойном дегидрировании вторичных и первичных спиртов при катализе никелем. Эта реакция типа Гербета обеспечивает экономичный атомный и ступенчатый метод C-алкилирования вторичных спиртов в мягких, щадящих условиях. Хорошо переносился широкий спектр субстратов, включая ароматические, циклические, ациклические и алифатические спирты. Интересно, что также было продемонстрировано C-алкилирование производных холестерина и двойное C-алкилирование цикlopentанола различными спиртами.



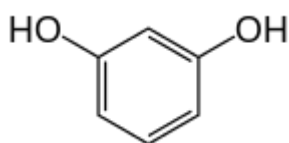
В работе [12] авторы сообщают об эффективном катализируемом марганцем *C*-алкилировании неактивированных амидов и *трет*-бутилацетата с использованием спиртов в качестве алкилирующих агентов. Этот удобный подход демонстрирует широкий спектр субстратов, обеспечивая продукты, связанные с *C*-*C* связью амидов с помощью стратегии автопереноса водорода с использованием ариловых, гетероарильных и алифатических спиртов.



Отмечается, что [13] внедрение химии, опосредованной неблагородными металлами, является основной целью гомогенного катализа. Реакция заимствования водорода/автопереноса водорода (ВН/НА) как простой и устойчивый синтетический метод привлекла значительное внимание при разработке катализаторов на основе неблагородных металлов. В этой работе авторы сообщают о катализируемой вольфрамом реакции *N*-алкилирования анилинов с первичными (алифатическими и бензиловым) спиртами через ВН/НА. Эта не содержащая фосфина система $W(\text{phen})(\text{CO})_4$ (phen=1,10-фентролин) была продемонстрирована как практичная и легкодоступная для катализа широкого спектра аминов и спиртов (до 49 примеров, включая 16 ранее неизвестных продуктов). Примечательно, что эта система вольфрама может допускать многочисленные функциональные группы, особенно сложные субстраты со стерически затрудненными заместителями или гетероатомами. Также предоставляются механистические идеи, основанные на экспериментальных и вычислительных исследованиях.



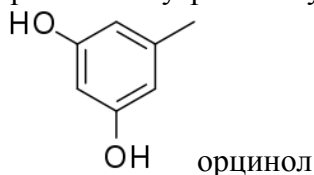
Алкилирование резорцина циклическим аллиловым спиртом в неводной кислой среде дает межмолекулярные соединения Фриделя-Крафта [14]. Продукты являются продуктами первичного алкилирования. Связь всегда происходит между углеродом 3 циклического аллилового спирта и положением 2, 4, 5 или 6 резорцина.



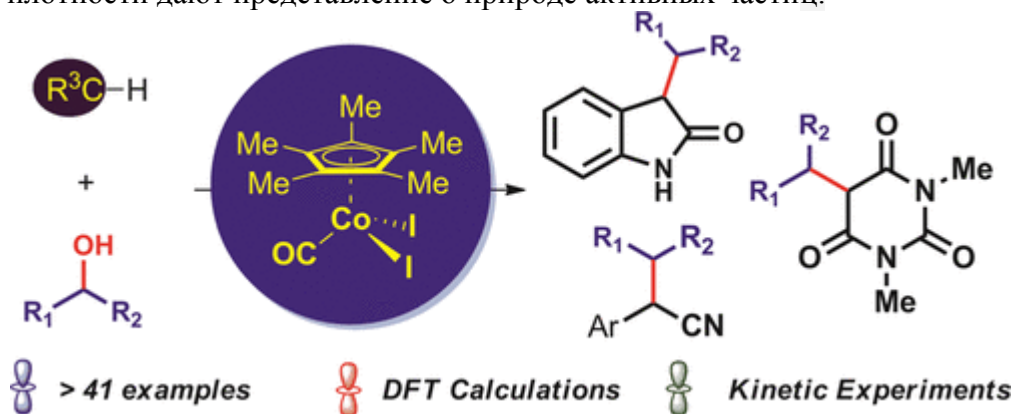
резорцин (резорцинол)

В аналогичной работе [15] показано, что эфират трехфтористого бора на оксиде алюминия катализирует конденсацию орцинола и монометилорцинола с циклическими

аллиловыми спиртами: в отличие от параллельных реакций с эфиром трехфтористого бора в растворе полученные продукты подвергаются внутримолекулярной циклизации.



Сообщается [15], что оксиндолы были успешно α -алкилированы при катализе Sr^* Co^{III} широким спектром вторичных спиртов, включая циклические, ациклические, симметричные и несимметричные, с получением C-алкилированных оксиндолов. Этот метод был также распространен на α -алкилирование *N,N*-диметилбарбитуровой кислоты и бензилцианидов. Кинетический профиль и другие предварительные механистические исследования предполагают скорость реакции первого порядка в оксиндолах и катализаторах. Вероятный каталитический цикл предлагается на основе кинетического профиля, других предварительных механистических исследований и предыдущих механистических исследований подобных превращений, тогда как расчеты теории функционала плотности дают представление о природе активных частиц.



В работе [16] показано, что при алкилировании фенола на твердых поверхностях в жидкой фазе каталитическая активность, кинетический механизм (Ленгмюр-Хиншельвуд или Эли-Ридил) и предпочтительный путь реакции (например, C- или O-алкилирование) зависит от типа и силы кислотного центра, размера нанокружения, алкилирующего агента (электрофил), температуры, а также растворителя. В этой работе авторы сообщают о подробном кинетическом и механистическом исследовании алкилирования фенола циклогексанолом/циклогексенем, катализируемого рядом твердых кислот, содержащих различные пропорции центров Бренстеда и Льюиса, в водных и неполярных растворителях.

Исследовано алкилирование фенола циклогексанолом, катализируемое SO_3H -функционализированной ионной жидкостью [17]. Исследовано влияние температуры реакции, времени реакции, мольных соотношений реагентов, количества и рецикла ионной жидкости на реакцию алкилирования. Результаты показали, что при оптимальных условиях реакции мольных соотношений фенол/циклогексанол/ионная жидкость = 14:10:1, температуре реакции 200°C и времени реакции 6 ч конверсия фенола и селективность пара-циклогексилфенола составляли 75,7% и 61,5% соответственно. При повторном использовании ионной жидкости более трех раз ее каталитическая активность практически не менялась.

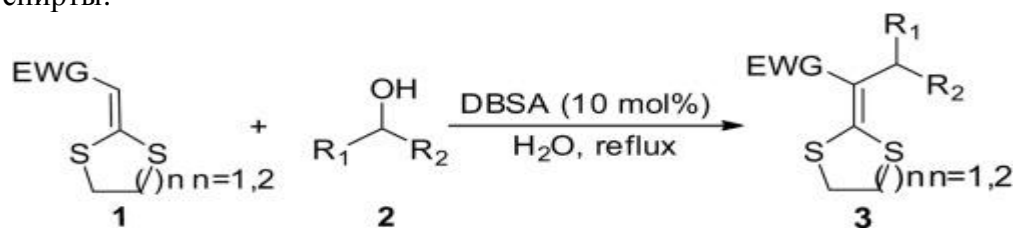
Алкилирование фенолов имеет большое значение в синтетической химии, а также валоризации лигноцеллюлозного сырья, полученного из биомассы [18]. Используя детальное кинетическое и механистическое исследование алкилирования фенола циклогексанолом/циклогексенем, показано, что для алкилирования требуется образование карбения ионов протонированием промежуточно образованного алкена. *In situ* измерения

реагирующих частиц с помощью ЯМР спектроскопии помогли идентифицировать стадии реакции.

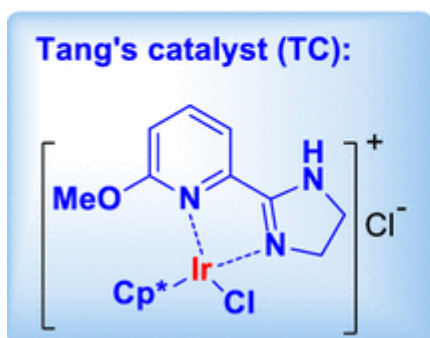
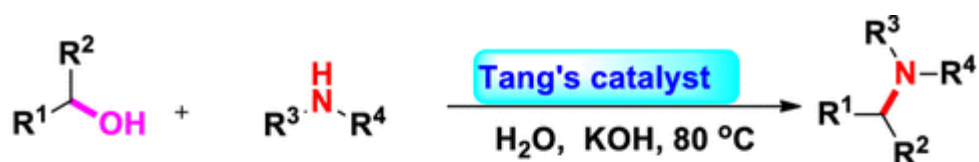
Формоселективные катализаторы алкилирования бифенила циклогексанолом были приготовлены путем модификации цеолита MCM-22 методом химического жидкостного осаждения тетраэтилортосиликатом (ТЭОС) [19]. Модифицированные катализаторы MCM-22 были охарактеризованы с помощью рентгеновской дифракции (XRD), физической адсорбции-десорбции N₂, температурно-программируемой десорбции NH₃ (NH₃-TPD) и ИК спектроскопии адсорбированного пиридина (Py-IR). Результаты показали, что SiO₂ в основном осаждался на внешних поверхностях цеолита, при этом в цеолите MCM-22 после модификации не наблюдалось существенных структурных изменений. Осажденный SiO₂ может уменьшить количество внешних кислотных центров Бренстеда цеолитов без заметного уменьшения общего количества кислотных центров. На синтезированных катализаторах проводили формоселективное алкилирование бифенила циклогексанолом. Селективность образования 4-циклогексилбифенила (4-ЦБФ) и 4,4'-циклогексилбифенила (4,4'-ДХБФ) достигала максимума 80,4% и 63,7% соответственно при проведении реакции в течение 200 мин при 190°C. под атмосферным давлением. Данные характеризации показали, что реакции изомеризации на внешних кислотных центрах Бренстеда эффективно уменьшались. Кроме того, каталитическая активность использованных цеолитов почти полностью восстанавливалась прокаливанием.

В патенте [20] показано, что 4-метил-2-циклогексилфенол можно получить алкилированием п-крезола циклогексанолом или циклогексенном, проводя реакцию в жидкой фазе в присутствии 1-10% по весу, в расчете на количество п-крезола, крупнопористый кислый цеолит.

Разработано новое катализируемое DBSA алкилирование Фриделя-Крафтса циклических дитиоацеталей кетена, внутренних алкенов с высоконуклеофильным атомом углерода, соседним с электроноакцепторной группой, спиртами в воде [21]. Реакция эффективна в присутствии содержания катализатора всего 10 мол.% в воде при кипячении, и с отличными выходами синтезируется широкий спектр алкилированных дитиоацеталей кетена. Показано, что в качестве алкилирующего агента могут быть использованы циклические спирты:

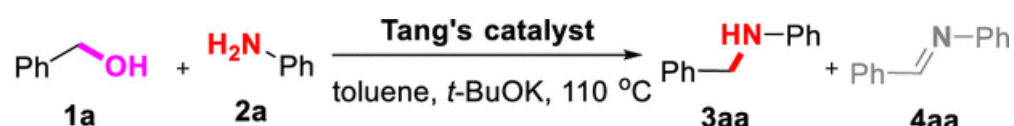


В работе [22] разработана методология N-алкилирования аминов со спиртами, катализируемого циклометаллированным комплексом иридия, путем заимствования водорода в водной фазе. N-алкилирование аминов спиртами на циклометаллированном иридиевом катализаторе проявляет высокую активность (S/C до 10000 и выход до 96%) и соотношение амин/имин (до >99:1) в широком диапазоне субстратов. (до 46 примеров) с использованием воды в качестве зеленого и экологически чистого растворителя. Что наиболее важно, это преобразование является простым, эффективным и может быть выполнено в граммовом масштабе, демонстрируя его потенциал для промышленного синтеза соединений N-алкиламина.



- S/C up to 10000
- Scale-up to grams
- One-pot synthesis
- 46 examples, up to 96% yield
- Green and eco-friendly solvent

Показано, что в качестве алкилирующего спирта может быть использован бензиловый спирт:



- TC-1: R¹ = H, R² = H
- TC-2: R¹ = H, R² = CH₃
- TC-3: R¹ = H, R² = Cl
- TC-4: R¹ = F, R² = H
- TC-5: R¹ = H, R² = OCH₃
- TC-6: R¹ = OCH₃, R² = H

Авторы изучили влияние различных факторов реакции на выход целевого продукта. Результаты исследований представлены в Табл. 2-4

Таблица 2.

Влияние природы катализатора и времени на выход продуктов реакции

№	Катализатор	Время, ч.	Соотношение аддуктов 3:4	Выход продукта 3, %
1	TC-1	24	90:10	88
2	TC-2	24	88:12	85
3	TC-3	24	85:15	83
4	TC-4	24	92:8	90
5	TC-5	24	98:2	94
6	TC-6	24	>99:1	>99
7	TC-6	24	>99:1	>99
8	TC-6	48	>99:1	>99
9	TC-6	72	>99:1	98
10	-	72	52:48	35

Таблица 3.

Влияние природы основания на выход целевого аддукта

	Основание	Соотношение аддуктов 3:4	Выход продукта 3, %
1	t-BuOK	99:1	>99
2	t-BuONa	>99:1	>99
3	КОAc	79:21	76
4	NaOAc	75:25	72
5	HCOONa	62:38	58
6	Na ₂ CO ₃	89:11	83
7	K ₂ CO ₃	91:9	88
8	NaOH	95:5	92
9	КОН	99:1	>99
10	КОН	>99:1	>99
11	КОН	98:2	92
12	КОН	96:4	81

Таблица 4.

Влияние природы растворителя, температуры и времени на выход аддукта

	Растворитель	Температура, °C	Время, ч.	Соотношение аддуктов 3:4	Выход продукта 3, %
1	Толуол	110	24	99:1	>99
2	Ксилол	110	24	>99:1	>99
3	Диметилловый эфир	110	24	78:22	76
4	ТГФ	80	48	87:13	85
5	ДМФ	110	24	69:31	67
6	Вода	100	8	99:1	>99
7	Вода	80	12	>99:1	99
8	Вода	60	36	94:6	65

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashaduzzaman M. Synthesis of 2-Cycloalkyl-4-chlorophenols / M. Ashaduzzaman, D. Saha, M. Saha // Dhaka University Journal of Science. – 2012. – Vol. 60, N 2. – pp. 199-202.
2. Patent US 3956411A, 1976 Alkylation of vinylidene chloride and vinylidene bromide // Mahan J., Norell J.
3. Phukan P. Regioselective alkylation of phenol with cyclopentanol over montmorillonite K10: An efficient synthesis of 1-(2-cyclopentylphenoxy)-3-[(1,1-dimethylethyl)amino]propan-2-ol {(S)-penbutolol} / A. Sudajal // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.- 1999.- N 20.- pp. 3015-3018.
4. Burmistrov S.I. Alkylation of 4-aminopyridine / S.I. Burmistrov, A.V. Krasovskii // Chemistry of Heterocyclic Compounds. – 1971. – Vol. 7. – pp. 591-595.
5. Batke B. Alkylation of toluene by cyclopentanol and cycloheptanol / B. Batke, G. Lauterbach, W. Prezkow, F. Serald // Journal of Praktische Chemie. – 1988. – Vol. 330, N 4. – pp. 671-673.
6. Ramesh S. Highly active and selective C-alkylation of p-cresol with cyclic alcohols / S. Ramesh, B. Prakash, Y. Shat // Applied Catalysis A. General. – 2012. – Vol. 422. – pp. 135-139.
7. Wang Y-H. Shape-Selective Alkylation of Biphenyl with Cyclohexanol over MCM-22 Zeolite Catalyst Modified by SiO₂ / Y-H. Wang, J-H. Liang, L-G. Cheng, Z-X. Ding // Acta Phys.-Chim. Sin. – 2017. – Vol. 33, Issue 11. – pp. 2277-2283.
8. Hajipour A.R. Hexagonal zirconium phosphate nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol with cyclohexanol / A.R. Hajipour, H. Karimi // Applied Catalysis A. General. – 2014. – Vol. 482. – pp. 99-107.

9. Xinzhi C. Research on the *N*-alkylation of morpholine with alcohols catalyzed by CuO–NiO/ γ -Al₂O₃ / C. Xinzhi, H. Luo, O. Chao, H. Chaohong // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2011. – Vol. 104, N 1. – pp. 163-171.
10. Panda S. Efficient α -Alkylation of Arylacetonitriles with Secondary Alcohols Catalyzed by a Phosphine-Free Air-Stable Iridium(III) Complex / S. Panda, S. Ratnakar, S. Sethi, R. Ghosh // J. Org. Chem. – 2020. – Vol. 85, N 23. – pp. 15610-15621.
11. Reshma B. Nickel-Catalyzed Guerbet Type Reaction: C-Alkylation of Secondary Alcohols *via* Double (de)Hydrogenation / B. Reshma, M. Subaramanian, S. Midya, E. Balaraman // Org. Lett. – 2021. – Vol. 23, N 9. – pp. 3320-3325.
12. Jagannath R. Manganese-catalyzed direct C–C coupling of α -C–H bonds of amides and esters with alcohols *via* hydrogen autotransfer / R. Jagannath, V. Gupta, E. Balaraman // Dalton Transactions. – 2019. – Vol. 48, N 21. – pp. 7094-7099.
13. Lan X-B. Tungsten-Catalyzed Direct *N*-Alkylation of Anilines with Alcohols / X-B. Lan, Y. Zongren, C. Yang, L. Weikang // ChemSusChem. – 2021. – Vol. 14, N 3. – pp. 860-865.
14. Baek S-H. A simple one-step synthesis of alkylation product from cyclic allylic alcohol and resorcinol / S-H. Baek, Y-O. Kim // Archives of Pharmacal Research. – 1992. – Vol. 15. – pp. 304-308.
15. Chakraborty P. C-Alkylation of Various Carbonucleophiles with Secondary Alcohols under Co^{III}-Catalysis / P. Chakraborty, N. Garg, E. Manoury, R. Poli // ACS Catal. – 2020. – Vol. 10, N 14. – pp. 8023-8031.
16. Shi H. Solid-acid-catalyzed alkylation of phenol in aqueous and hydrocarbon solvents / H. Shi, L. Yuanshuai, H. Jianzhi, D. Camaioni // North American Catalysis Society Meeting. – 4-9 June. – 2017. – pp. 23-25
17. Bing H. Alkylation of Phenol with Cyclohexanol Catalyzed by Acidic Ionic Liquid / H-Y. Bing, J. Nan, J-C. Zhang, J. Gui // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 233-235. – pp. 188-193.
18. Hui S. Liquid-phase alkylation of lignin-derived phenolics on solid acids: towards improved mechanistic understanding and process design / S. Hui, Y. Liu, M. Wang, J. Hu // Papers of Department of Chemistry and Catalysis Research Center. – Munich. – 2018. – pp. 1-3.
19. Wang Y-H. Shape-Selective Alkylation of Biphenyl with Cyclohexanol over MCM-22 Zeolite Catalyst Modified by SiO₂ / Y-H. Wang, J-H. Liang, J-C. Cheng, Z-X. Ding // Acta Phys. Chim. Sin. – 2017. – Vol. 33, N 11. – pp. 2277-2283.
20. Patent US 4990687A, 1988 Preparation of 4-methyl-2-cyclohexylphenol / A. Klein, H. Fiege, L. Puppe, W. Jeblick.
21. Haifeng Y. DBSA-catalyzed Friedel–Crafts alkylation of cyclic ketene dithioacetals with alcohols in water / Y. Haifeng, J. Peigiul // Tetrahedron Letters. – 2016. – Vol. 57, N 26. – pp. 2868-2872.
22. Luo N-H. Cyclometalated Iridium Complex-Catalyzed *N*-Alkylation of Amines with Alcohols *via* Borrowing Hydrogen in Aqueous Media / N-H. Luo, Y-H. Zhong, H-L. Wen, L. Renshi // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5, N 42. – pp. 27723-27732.

*Гасанова К.Ф., технолог
лаборатории «Исследование антимикробных
свойств и биоповреждений»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОЛА

Аннотация. В представленной статье показаны исследования в области получения и применения глубоких эвтектических растворителей на основе (-)-ментола. Показаны основные типы эвтектических растворителей и особенность их свойств. Отмечены перспективы применения глубоких эвтектических растворителей в органическом синтезе и в процессах катализа.

Ключевые слова: эвтектические растворители, эвтектика, температура плавления, ментол, компоненты эвтектических смесей

Глубокие эвтектические растворители – это системы, образованные из эвтектической смеси на основе кислоты Льюиса или кислоты Бренстеда и основания, которые могут содержать различные анионные и/или катионные соединения. Они классифицируются как типы ионных растворителей с особыми свойствами и включают одно или несколько соединений в виде смеси, чтобы получить эвтектику с точкой плавления, намного более низкой, чем у любого из отдельных компонентов. Одно из наиболее значительных явлений глубокой эвтектики наблюдалось для смеси хлорида холина и мочевины в мольном соотношении 1:2. Полученная смесь имеет температуру плавления 12°C (намного ниже точки плавления хлорида холина, 302°C, и мочевины, 133°C), что делает ее жидкой при комнатной температуре. Эвтектические растворители первого поколения были основаны на смесях четвертичных аммониевых солей с донорами водородной связи, такими как амины и карбоновые кислоты.

В отличие от обычных растворителей, таких как летучие органические соединения, ГЭР имеют очень низкое давление пара и, следовательно, негорючие. Кроме того, ГЭР также имеют относительно высокую вязкость, что может препятствовать их промышленному применению, поскольку они могут не течь легко в технологических потоках. ГЭР обладают выгодно низкой плотностью и могут быть жидкими в широком диапазоне температур, достигая около -50°C для некоторых ГЭР. Существует четыре типа эвтектических растворителей:

Тип эвтектического растворителя	Компоненты смеси
I	Соль четвертичного аммония + хлорид металла
II	Соль четвертичного аммония + гидрат хлорида металла
III	Соль четвертичного аммония + донор водородной связи
IV	Гидрат хлорида металла + донор водородной связи

Эвтектики типа I также включают широкий спектр хлорметаллат-ионных жидкостей, широко изученных в 1980-х годах, таких как неизменно популярные хлоралюминаты имидазолия, основанные на смесях $AlCl_3$ + хлорид 1-этил-3-метилимидазолия. Хотя большинство ионных жидкостей и ГЭР включают ион четвертичного аммония в качестве катионного компонента, недавно было показано, что эвтектики могут также образовываться между солью металла (гидратом) и простым амидом или спиртом с образованием металлосодержащего раствора, состоящего из катионов и анионов через процессы

диспропорционирования. В этой работе показаны результаты исследований в области синтеза и применения эвтектических растворителей на основе (-)-ментола.

В работе [1] отмечается, что достигнутые прорывы в области экологически чистых растворителей способствуют появлению терапевтических глубоких эвтектических растворителей (ЭР), которые имеют перспективные возможности для применения в биомедицинской области. Основная цель состояла в том, чтобы раскрыть биомедицинский потенциал гидрофобных ЭР на основе ментола и насыщенных жирных кислот с разной длиной цепи (например, стеариновой, миристиновой и лауриновой кислоты). Комплексная стратегия привела к теплофизическим характеристикам различных составов, которые позволяют определить наиболее подходящее молярное соотношение, а также межмолекулярные взаимодействия, лежащие в основе успешного образования ЭР. Оценка их биологической эффективности также проводилась в отношении бактерий и клеток *NaCaT*. Среди различных составов ЭР штаммы *Staphylococcus epidermis* и *Staphylococcus aureus*, некоторые из которых были устойчивы к метициллину. Эта работа дает ключ к разгадке будущего использования ЭР на основе ментола в перевязочных материалах для ран.

Вдохновленные одной из основных проблем фармацевтической промышленности, авторы работы [2] успешно использовали образование эвтектических смесей для синтеза новых растворителей. Целью данной работы является выявление дешевых, биоразлагаемых и гидрофобных эвтектических растворителей с низкой вязкостью из природных ресурсов. Были синтезированы новые эвтектические смеси на основе L-ментола и встречающихся в природе кислот, а именно пировиноградной, уксусной, L-молочной и лауриновой кислоты, о которых сообщается впервые. Полученные эвтектические смеси на основе ментола анализировали с помощью ЯМР и FTIR-спектроскопии, чтобы проверить их структуру и чистоту, а также подтвердить взаимодействие двух соединений, приводящее к образованию эвтектики. Установлены важные теплофизические свойства растворителя, такие как плотность и вязкость, приготовленных эвтектических растворителей с разным содержанием воды (осушенных и водонасыщенных). Наконец, воспользовавшись их гидрофобным характером, а именно образованием двух фаз с водой при комнатной температуре, были экстрагированы четыре разные биомолекулы, кофеин, триптофан, изофталевая кислота и ванилин, и сравнена эффективность экстракции приготовленных эвтектических растворителей.

Серия природных, экологически чистых и недорогих гидрофобных глубоких эвтектических растворителей (ЭР) на основе ментола была синтезирована для извлечения и концентрирования растворенных веществ из разбавленных водных растворов, особенно микрозагрязнителей трифенилметанового красителя (ТРМ) [3]. Система обладает отличной производительностью извлечения ТРМ. Теория функционала плотности (DFT) и моделирование молекулярной динамики (MD) были использованы для количественного анализа влияния состава ЭР и структуры ТРМ на распределение целевых молекул в двух фазах. Свободная энергия сольватации этилового фиолетового (EV) в ЭР (от -17,128 до -21,681 ккал/моль) намного больше, чем в воде (-0,411 ккал/моль), и увеличивается с увеличением длины цепи HBD, которая пропорциональна скорости экстракции, указывая на то, что молекулы ТРМ более склонны к среде ЭР, особенно к длинноцепочечной ЭР, чем к водному раствору. Для того же C₁₂ ЭР эффективность экстракции красителей ТРМ следующая: этиловый фиолетовый (EV) (99,9%) > кристаллический фиолетовый (CV) (99,6%) > метиловый фиолетовый (MV) (98,8%). EV имеет наименьший положительный заряд и наименьший дипольный момент (9,109 D), а параметры Флори-Хаггинса для EV ($\chi_{EV-C_{12}DES} 0,053$) относительно MV и CV являются наименьшими в C₁₂ DES, а также самый большой в воде, что указывает на то, что EV имеет наибольшую разницу полярностей с H₂O, легче отделяется от воды и совместим с длинноцепочечной фазой ЭР. Движение EV и MV на границе раздела фаз ЭР и воды было рассчитано для дальнейшего анализа на молекулярном уровне. В то же время EV имеет тенденцию переходить в фазу ЭР. Таким образом, отличная экстракционная способность ЭР для ТРМ подтверждена с помощью

экспериментов и моделирования, что обеспечивает прочную теоретическую поддержку с точки зрения разделения в других областях.

По мере роста спроса на медицинские препараты каннабиса растет и использование обычных органических растворителей, которые используются для экстракции и количественного определения фитоканнабиноидов. Поскольку обычные органические растворители обычно опасны для окружающей среды и здоровья человека, жизненно важно найти более безопасные, экологически чистые и эффективные альтернативы. Целью настоящего исследования [4] было разработать серию гидрофобных глубоких эвтектических растворителей (ЭР) на основе терпенов и природных органических кислот и установить, могут ли они быть потенциальными заменителями экстракции фитоканнабиноидов (тетрагидроканнабинола, каннабидиола и их карбоксилированных гомологов). из сырого растительного материала каннабиса. Данные были получены с помощью капиллярного электрофореза с детектором на диодной матрице (DAD). Первоначальный скрининг показал, что ЭР, состоящий из смеси ментол: уксусная кислота (соотношение 1:1), показал наибольшую эффективность экстракции (из всех протестированных ЭР) с выходами от 118,6% до 132,6% (по сравнению с метанолом: смесь хлороформа). В заключение, экстракция ЭР ментол: уксусная кислота эффективна, а также нетоксична и биоразлагаема. Как таковой, он находит применение в фармацевтической промышленности и представляет собой более экологичный альтернативный органический растворитель для экстракции фитоканнабиноидов.

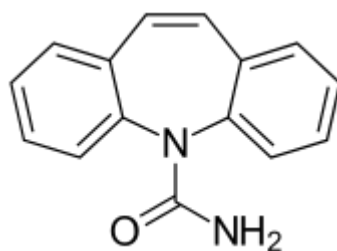
В работе [5] глубокие эвтектические растворители (ЭР), которые обладают гидрофобностью, были синтезированы из различных карбоновых кислот или жирных кислот и ментола для удаления бисфенола А, микрозагрязнителя, присутствующего в водной среде, путем жидкостно-жидкостной экстракции. Концентрацию бисфенола А измеряли количественно с помощью ультрафиолетовой и видимой спектроскопии. Структура и свойства ЭР были исследованы с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и ^1H ЯМР спектроскопии. ЭР ментол-пропионовая кислота и ментол-муравьиная кислота обеспечили удовлетворительные характеристики экстракции, и несколько параметров, включая тип и объем, скорость перемешивания и время процедуры экстракции, были оптимизированы. Превосходные степени извлечения бисфенола А 98,2–99,0% были получены при оптимальных условиях.

Разработаны эвтектические смеси на основе ментола и различных жирных кислот, позволяющие получить новые растворители [6], обладающие антимикробным действием. Это исследование призвано дать представление об антимикробных препаратах и разработке новых глубинных эвтектических растворителей (ЭР). ЭР на основе ментола в жирных кислот, а именно пропионовая, бутановая, гексановая, октановая, декановая и левулиновая кислоты были проанализировали на их термический профиль. Противомикробный потенциал систем ЭР был оценен в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. Благодаря активности стартовых компонентов, результаты считаются многообещающими, и это иллюстрирует потенциал недавно полученных ЭР в качестве нового противомикробного агента в различных областях, таких как продукты питания, косметика, а также фармацевтика.

Глубокие эвтектические растворители представляют собой жидкие смеси твердых компонентов при комнатной температуре, которые обладают исключительными свойствами: высокая растворяющая способность, высокая степень биоразложения, низколетучие органические вещества, сложный характер и относительно низкая токсичность. Кроме того, существует большое количество описанных ЭР, образованных различными компонентами и соотношениями. В этом обзоре [7] авторы сосредоточились на приложениях, связанных со здоровьем. Одним из самых многообещающих применений ЭР является разработка пероральных жидких составов с малорастворимыми активными веществами. Авторы проанализировали потенциал и ограничения ЭР в этом отношении. В этой работе авторы пересмотрели использование ЭР для получения биоактивных натуральных продуктов путем

синтеза или процесса экстракции. Наконец, полезность ЭР в других интересных приложениях также было изучено: это случай геномных исследований, наноносители для инкапсуляции противоопухолевых препаратов или стабилизация образцов для медицинских целей.

Глубокая эвтектическая жидкость на основе ментола использовалась для реактивной жидкостно-жидкостной экстракции карбамазепина из его водного раствора после его синтеза путем нагревания и перемешивания [8]. В качестве разбавителя использовался диэтилсукцинат, экстрагентом служила глубокая эвтектическая жидкость. Было составлено несколько глубинных эвтектических жидкостей, содержащих ментол и карбоновые кислоты (уксусная кислота и муравьиная кислота) с различным молярным соотношением (1/1 и 1/2). Были измерены значения рН, плотности, вязкости и показателя преломления разработанных глубинных эвтектических жидкостей. Кроме того, метод инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье был также применен к глубоким эвтектическим жидкостям для определения характеристик. Глубокая эвтектическая жидкость повысила эффективность экстракции разбавителя с 11 до 36% по сравнению с необработанным. Предлагаемая система (ментол / уксусная кислота с молярным соотношением 1/1) экстрагировала более 90% целевого фармацевтического соединения из водного раствора за 30 мин. Концентрация экстрагента в разбавителе, начальное содержание карбамазепина в водной среде и ионная интенсивность повлияли на реактивную жидкостно-жидкостную экстракцию. В зависимости от результатов термодинамики, процесс перехода карбамазепина из водной фазы в гидрофобную фазу носит эндотермический и спонтанный характер. Также было замечено, что это процесс разделения со структурой, которая имеет тенденцию быть нерегулярной.



карбамазепин

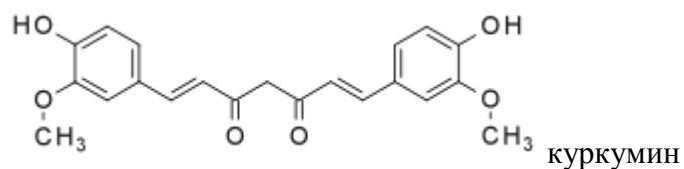
В настоящее время изучаются альтернативные химические методы, которые оказывают меньше вредного воздействия на окружающую среду, чтобы заменить традиционные химические методы. Одним из примеров является использование зеленых растворителей для замены обычных опасных растворителей, которые широко используются в промышленности. Пальмовое масло содержит растительное масло, которое имеет множество типов мелких компонентов, таких как каротиноиды, которые имеют естественный источник провитамина А и способны поставлять относительно дорогой источник витамина А. Каротиноидные соединения, родственные пальмовому маслу, являются полезными ингредиентами для тех, кто ищет антиоксиданты. В этой работе [9] пальмовое масло каротиноидов экстрагировали с использованием метода экстракции растворителем с метанолом и глубоким эвтектическим растворителем (ЭР) в качестве соразтворителя. Используемый ЭР представлял собой ЭР на основе DL-ментола в качестве донора водородной связи (HBD) и уксусную или лауриновую кислоту в качестве акцепторов водородной связи (HBA), которые реагировали при молярных соотношениях 1:1 и 2:1. ЭР был сформирован при характеристике его физико-химических свойств, которые включают: вязкость, плотность и рН при характеристике функциональных групп с использованием FTIR. Оптимальные условия для экстракции каротина в этом исследовании составляли 212,7 ppm с использованием ЭР ментол-лауриновая кислота, в то время как для концентрации β-каротина 0,156 ppm. Эти результаты показали, что растворитель ЭР в качестве соразтворителя может увеличить выход экстракции каротина из сырого пальмового масла.

В последнее время в некоторых работах утверждается, что гидрофобные глубокие эвтектические растворители могут быть приготовлены на основе ментола и монокарбоновых

кислот. Несмотря на наличие некоторых многообещающих потенциальных приложений, эти системы были плохо изучены, и данная работа решает эту проблему [10]. Здесь характеристика эвтектических растворителей, состоящих из терпенов, тимола или L(-)-ментола и монокарбоновых кислот, исследуется с целью создания этих растворителей. Их фазовые диаграммы твердое тело-жидкость были измерены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии во всем диапазоне составов, показав, что более широкий диапазон составов, а не только фиксированные стехиометрические пропорции, можно использовать в качестве растворителей при низких температурах. Кроме того, были измерены плотности и вязкости растворителя, близкие к эвтектическим составам, показывающие более низкую вязкость и более низкую плотность, чем у воды. Сольватохромные параметры эвтектического состава также были исследованы с целью лучшего понимания их полярности. Высокая кислотность в основном обеспечивается присутствием в смеси тимола, в то время как L(-)-ментол играет основную роль в основности водородной связи. Измеренные взаимные растворимости с водой свидетельствуют о гидрофобности исследуемых смесей. Экспериментальные фазовые диаграммы твердое тело-жидкость были описаны с использованием уравнения состояния PC-SAFT, которое, как показано, точно описывает экспериментальные данные и количественно определяет небольшие отклонения от идеальности.

Заболевания, связанные с метаболизмом, такие как рак, сахарный диабет и атеросклероз, представляют собой серьезную проблему для здоровья и безопасности людей во всем мире из-за их связи с высокой заболеваемостью и смертностью. Очень важно разработать эффективные системы доставки активного фармацевтического ингредиента (API) для лечения метаболических заболеваний. Благодаря своим уникальным достоинствам, таким как простота приготовления, высокая регулируемость, низкая токсичность, низкая стоимость, удовлетворительная стабильность и биоразложение, глубокие эвтектические растворители (ЭР), бесспорно, являются экологически безопасными и устойчивыми системами доставки API, которые были разработаны для улучшения растворимости лекарств и лечения заболеваний, связанных с метаболизмом, включая рак, сахарный диабет и атеросклероз. Среди таких ЭР наиболее часто используются ЭР на основе ментола [11].

Отмечается, что куркума содержит куркумин в качестве одного из активных компонентов, который придает желтый цвет и обладает множеством фармакологических действий. Несмотря на то, что куркумин обладает множеством фармакологических свойств, до сих пор он не был одобрен как лекарство из-за его низкой растворимости в воде, проницаемости и плохой биодоступности. Растворитель глубокой эвтектики (ЭР) может быть приготовлен простым смешиванием двух или более твердых веществ-компонентов, [среди двух один – донор водородной связи (HBD), а другой – акцептор водородной связи (HBA)] с определенным молярным соотношением, при котором твердые компоненты путем самоассоциации превращаются в жидкие при комнатной температуре. Природные глубокие эвтектические растворители (ЭР) представляют собой особую подгруппу ЭР, содержащие основные метаболиты растительного происхождения, такие как органические кислоты, спирты, аминокислоты или сахара. В этой работе [12] природные гидрофобные ЭР были приготовлены с использованием камфары, ментола и тимола. при различных соотношениях ментол: ЭР определяли при температурах от комнатной до более высоких температур. Формирование различных прозрачных ЭР было получено с помощью небольшого нагревания. Обнаружено, что куркумин почти вдвое больше, когда его растворяли в ЭР в течение 1 часа при 35-40°C по сравнению с процессом при комнатной температуре (до 48 ч перемешивания со скоростью 500 оборотов в минуту).



Недавно было сообщено о глубоких эвтектических растворителях как об интересной альтернативе для улучшения терапевтической эффективности обычных лекарств, отсюда и название терапевтических глубоких эвтектических растворителей (ЭР). Основная цель этой работы [13] заключалась в оценке потенциала ЭР на основе лимонена (LIM) как новой возможной системы лечения рака. Известно, что лимонен обладает противоопухолевой активностью, однако он очень дорогой, токсичен, и жизнеспособность клеток часто оказывается под угрозой, поэтому это соединение не является селективным по отношению к раковым клеткам. Различные ЭР, основанные на лимонене, были разработаны, чтобы раскрыть противораковый потенциал таких систем. ЭР получали осторожным смешиванием насыщенных жирных кислот, ментола или ибупрофена (IBU) с лимоненом. Успешные ЭР были получены для смесей Menthol: LIM (1: 1), CA: LIM (1: 1), IBU: LIM (1:4) и IBU: LIM (1:8). Результаты показывают, что все ЭР обладают антипролиферативными свойствами, но IBU: LIM (1:4) оказался наиболее эффективным. Это единственный препарат, способный ингибировать пролиферацию HT29, не влияя на жизнеспособность клеток. Следовательно, IBU: LIM (1:4) был выбран для дальнейшей оценки противоопухолевых свойств. Результаты предполагают, что механизм действия LIM: IBU (1:4) отличается от изолированного IBU и LIM, что предполагает синергетический эффект ЭР. В этой работе авторы раскрывают методологию настройки селективности LIM в сторону клеточной линии HT29 без ущерба для жизнеспособности здоровых клеток. Кроме того, они демонстрируют, что соединение LIM с IBU также приводит к усилению противовоспалительной активности IBU, которая может иметь важное значение в противораковой терапии.

Цель работы [14] – пролить свет на происхождение уникальных свойств, изучение взаимосвязи между вязкостью и водородными связями природных глубинных эвтектических растворителей на терпеновой основе (ЭР). Пять систем, включая камфору/ муравьиную кислоту, ментол/уксусную кислоту, ментол/ β -цитронеллол, ментол/ молочную кислоту и тимол/ β -цитронеллол (молярное соотношение 1:1) были приготовлены для этой цели. Показано, что самая низкая вязкость наблюдалась для ЭР на основе терпеновой кислоты с единичными сайтами. И наоборот, ЭР на основе многосайтовых терпеновых кислот обладают относительно высокой вязкостью. Благодаря стабильности водородных связей в сети, система на основе терпена-терпена находится на среднем уровне вязкости. Углубленный анализ этих водородных связей показывает, что их можно классифицировать как «от слабого до среднего» и в основном они возникают из-за электростатических взаимодействий. Более того, существует очевидная связь между вязкостью и прочностью водородных связей (интегральный индекс бифуркации валентности ядра) в сетях. Открытие внутренних правил между вязкостью и взаимодействиями водородных связей полезно для разработки новых низковязких ЭР в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silva J. Therapeutic Role of Deep Eutectic Solvents Based on Menthol and Saturated Fatty Acids on Wound Healing / J. Silva, C. Pereira, F. Mano, E. Silva // ACS Applied Bio Mater. – 2019. – Vol. 2, N 10. – pp. 4346-4355.
2. Ribeiro B. Novel Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents / B. Ribeiro, C. Florindo, C. Lukas, M. Coelho // ACS Sustainable Chemistry and Engineering. – 2015. – Vol. 3, N 10. – pp. 1509-1521.
3. Fan T. Preparation of menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents for the extraction of triphenylmethane dyes: quantitative properties and extraction mechanism / T. Fan, Z. Yan, C. Yang, S. Qiu // Analyst. – 2021. – Vol. 146, N 6. – pp. 1996-2008.

4. Krizek T. Menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents: Towards greener and efficient extraction of phytocannabinoids / T. Krizek, M. Bursova, R. Iorsley, M. Kuchai // *Journal of Cleaner Production*. – Vol. 193, N 8. – pp. 391-396.
5. Yena A. Evaluation of Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Bisphenol A from Environment Water / A. Yena, H-R. Kyung // *Analytical Letter*. – 2021. – Vol. 54, N 9. – pp. 1533-1545.
6. Azrini N. Evaluation of the antimicrobial performance of menthol and menthol-based deep eutectic solvents as potential future antibiotic / N. Azrini, A. Elgharbawym H. Saileh, A. Hayyan // *E3S Web of Conference*. – 2021. – Vol. 287. – pp. 2010-2015.
7. Lomba L. Applications of Deep Eutectic Solvents Related to Health, Synthesis, and Extraction of Natural Based Chemicals / L. Lomba, C. Garsia, P. Ribate, B. Giner // *Applied Science*. – 2021. – Vol. 11. – pp. 10156-10184.
8. Pekel A. Menthol-based deep eutectic solvent for the separation of carbamazepine – reactive liquid-liquid extraction / A. Pekel, E. Kurtulbas, I. Toprakci, S. Shahin // *Biomass Conservation and Biorefinery*. – 2020. – N 4. – pp. 324-326.
9. Manurung R. Performance of menthol based eutectic solvents in the extraction of carotinoids from crude palm oil / R. Manurung, A. Siregar // *International Journal of GEOMATE*. – 2020. – Vol. 19, N 74. – pp. 131-137.
10. Martins M. Tunable hydrophobic eutectic solvents based on terpenes and monocarboxylic acids / M. Martins, E. Crespo, P. Pontes, P. Silva // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. – 2018. – Vol. 6, N 7. – pp. 8836-8846.
11. Huang C. Deep Eutectic Solvents as Active Pharmaceutical Ingredient Delivery Systems in the Treatment of Metabolic Related Diseases / C. Huang, X. Chen, C. Wei, H. Wang // *Frontiers in Pharmacology*. – 2021. – N 9. – pp. 635-642.
12. Secharan R. pH, Viscosity of Hydrophobic Based Natural Deep Eutectic Solvents and the Effect of Curcumin Solubility in it / R. Sekharan, M. Chandira, S. Rajesh, S. Tamilvanan // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. – 2021. – Vol. 11, N 6. – pp. 14620-14633.
13. Pereira C. Unveil the Anticancer Potential of Limonene Based Therapeutic Deep Eutectic Solvents / C/ Pereira, J. Silva, L. Rodrigues L., R. Reis // *Scientific Reports*. – 2019. – N 9. – pp. 14926-14931.
14. Fan C.A Theoretical Study on Terpene-Based Natural Deep Eutectic Solvent: Relationship between Viscosity and Hydrogen Bonding Interactions / C. Fan, Y. Liu, T. Sebbah, X. Cao // *Global Challenges*. – 2021. – N 2. – pp. 1-8.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕТКРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ КОБАЛЬТА

Аннотация. В представленной статье приведены результаты исследований в области применения метода экстрактивной спектрофотометрии для определения ионов кобальта. Показаны основные экстрагенты, используемые в этом методе, а также факторы, оказывающие влияние на чувствительность и избирательность метода.

Ключевые слова: ионы меди, спектрофотометрия, экстракция, реагенты экстрагирования, предел обнаружения, воспроизводимость метода

Для определения ионов кобальта в различных образцах используются различные аналитические методы, среди которых наибольшее применение находит метод экстрактивной спектрофотометрии. В этой работе показаны результаты исследований в области использования метода экстрактивной спектрофотометрии для определения ионов кобальта.

Так, в работе [1] реакцию комплексообразования кобальта с 1-(5-бензил-2-тиазолил)-азо-2-нафтолом исследовали экстракционно-фотометрическим методом. Разработана новая экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта с использованием 1-(5-бензил-2-тиазолил)-азо-2-нафтола после экстракции в толуол (m мин (Co) = 2,0 мкг). Найден способ устранения влияния ионов Ni (II). Разработанная методика была апробирована на реальном объекте.

Разработан и сопоставлен с атомно-абсорбционной спектрометрией (ААС) экстракционно-спектрофотометрический метод определения кобальта в почвах с применением хлорида йода нитротетразола (ИНТ) [2]. Исследуемый метод характеризуется экспрессивностью, селективностью и удовлетворительной точностью.

Разработан новый метод определения кобальта методами дисперсионного жидкостно-жидкостного микроэкстракционного концентрирования и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии [3]. В предлагаемом подходе в качестве хелатирующего агента использовали 1,5-бис(ди-2-пиридил)метилентиокарбогидразид (DPTH), а в качестве экстракционно-диспергирующих растворителей выбрали хлороформ и этанол. Изучены и оптимизированы некоторые факторы, влияющие на эффективность извлечения кобальта и его последующее определение, в том числе тип и объем экстракционно-диспергирующего растворителя, pH раствора пробы, концентрация хелатирующего агента и время экстракции. В оптимальных условиях был достигнут коэффициент концентрирования 8. Предел обнаружения кобальта составил 12,4 нг/мл, относительное стандартное отклонение (СКО) – 3,42 % ($n = 7$, $c = 100$ нг/мл). Метод был успешно применен для определения кобальта в пищевых продуктах, образцах окружающей среды и воды.

Возможность использования 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндиона (L) для фотометрического определения кобальта (II) изучено в работе [4]. Дихлорметан, хлороформ и углерода тетрагидрид были лучшими экстрагентами. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6% кобальта. Комплекс кобальта (II) экстрагируют хлороформом в диапазоне pH 4,2-5,5. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с L наблюдается при 528 нм. Молярный коэффициент поглощения $3,22 \times 10^4$. Соотношение компонентов в комплексе Co:L = 1:2. Экстракт комплекса кобальта претерпевает основной закон светопоглощения при концентрации 0,25-

16 мкг/мл. По результатам спектрометрического фотометрического исследования кобальта (II) С L метод был разработан для определения кобальта в различных объектах.

Разработан метод спектрофотометрического определения микроколичеств Co(II), Ni(II), Cu(II), Pd(II), Ru(III) и Mo(VI) с использованием изоамилксантогената натрия в качестве реагента после адсорбции их ксантогенатным комплексом на микрокристаллическом нафталине [5]. Метод был применен для определения ионов этих металлов в различных сплавах и в образце окружающей среды (зольная пыль).

Предложены оптимизированные и валидированные спектрофотометрические методы определения железа и кобальта по отдельности и одновременно [6]. 2-гидрокси-1-нафталальдегид-п-гидроксibenзогидразон (HNAHВH) реагирует с железом (II) и кобальтом (II) с образованием красновато-коричневого и желтого цвета [Fe (II)-HNAHВH] и [Co (II)-HNAHВH] комплексов соответственно. Максимальное поглощение этих комплексов было обнаружено при 405 нм и 425 нм соответственно. Для [Fe(II)-HNAHВH] закон Бера выполняется в диапазоне концентраций 0,055–1,373 мкг/мл с пределом обнаружения 0,095 мкг/мл и молярным коэффициентом поглощения ϵ , $5,6 \times 10^4$ л/моль см⁻¹. Комплекс [Co(II)-HNAHВH] подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 0,118–3,534 мкг/мл с пределом обнаружения 0,04 мкг/мл и молярной абсорбционной способностью ϵ $2,3 \times 10^4$ л/моль см⁻¹.

Разработан высокочувствительный и простой метод концентрирования и определения следовых количеств кобальта в природных водах и почвах методом спектроскопии диффузного отражения [7]. Метод основан на применении нового сорбента-силикагеля, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и натриевой солью 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфо кислоты (нитрозо-N-соль). Определены оптимальные условия твердофазной экстракции кобальта (II): время перемешивания, pH и объем раствора, поверхностная концентрация реагента. При сорбции образуются интенсивно окрашенные комплексы кобальта (III) с нитрозо-N-солью, имеющие полосу в спектре диффузного отражения с максимумом при 530 нм. Разработан сорбционно-фотометрический метод определения кобальта непосредственно в фазе сорбента по окраске его комплекса с нитрозо-N-солью методом спектроскопии диффузного отражения. Линейность калибровочной кривой зависела от поверхностной концентрации нитрозо-N-соли. Для поверхностной концентрации нитрозо-N-соли 2,8 мкмоль/г линейность сохранялась в диапазоне концентраций 0,05-5,0 мкг Co на 0,100 г сорбента или 0,005-0,50 мкг/мл, если сорбцию проводили из 10 мл раствора. По мере уменьшения поверхностной концентрации реагента диапазон линейности градуировочной кривой сужался. Предел обнаружения рассчитывался как 0,01 мкг на 0,100 г сорбента (или 1 нг/мл при сорбции из 10 мл раствора) и не зависел от поверхностной концентрации реагента. Метод применен для определения кобальта в природных водах и почвах.

В работе [8] предложена процедура многокоммутируемого проточного анализа для спектрофотометрического определения кобальта в пресной воде с использованием приборной установки уменьшенных размеров и повышенной экономической эффективности. Метод основан на каталитическом действии Co(II) на окисление Тирона пероксидом водорода в щелочной среде с образованием комплекса, поглощающего излучение при 425 нм. Фотометрическое обнаружение было выполнено с использованием самодельного фотометра на основе светодиодов (LED), предназначенного для использования проточной кюветы с длиной оптического пути 100 мм для повышения чувствительности. После выбора адекватных значений переменных проточной системы соблюдение закона Бера-Ламберта-Бугера наблюдалось для концентраций стандартных растворов в диапазоне 0,13-1,5 мкг/л Co(II). Другие полезные функции, включая относительное стандартное отклонение 2,0% (n = 11) для образца с 0,49 мкг/л Co(II), предел обнаружения 0,06 мкг/л Co(II) (n = 20), была достигнута аналитическая частота 42 определения проб в час и образование отходов 1,5 мл на определение.

В статье [9] описан простой, быстрый и недорогой способ приготовления нового биосорбента на основе модификации волокон мисвака NaOH (АТ-Miswak-F). Синтезированный сорбент АТ-Мисвак-Ф был использован в качестве эффективного сорбента для извлечения и концентрирования ионов металлов группы железа из различных проб воды. В этом исследовании было установлено, что ионы Fe(III), Co(II) и Ni(II) полностью извлекаются (100%) в диапазоне рН 3–7 и скорости потока 0,3–2,0 мл /мин. Также сорбционная емкость АТ-Мисвак-Ф по Fe(III), Co(II) и Ni(II) составляет 0,54, 0,24 и 0,15 ммоль/г соответственно. Равновесие лучше всего описывалось моделью изотермы Фрейндлиха ($R^2 = 0,793$), а начальные константы скорости составляли 0,077, 0,054 и 0,035 ммоль/г мин⁻¹ соответственно. В оптимизированных условиях метод показал предел обнаружения 1,4, 2,8 и 2,1 нг / мл для ^{ионов} Fe(III), Co(II) и Ni(II) в пробах воды с относительными стандартными отклонениями 2,6% ($n = 4$). Метод был успешно применен для определения ионов Fe(III), Co(II) и Ni(II) в пробах морской, грунтовой и загрязненной воды.

Сообщается [10], что железо, кобальт и медь – это металлы, которые вместе появляются во многих реальных образцах, как природных, так и искусственных. Разработан классический одномерный мицеллярный колориметрический метод определения этих ионов металлов.

Организованные молекулярные ансамбли, такие как мицеллы, используются в спектроскопических измерениях из-за их возможного воздействия на интересующие системы. Способность мицеллярных систем растворять малорастворимые или даже очень нерастворимые комплексы и/или лиганды использовалась для повышения аналитических качеств данных методов. Способность мицелл растворять комплексы в водных растворах может устранить необходимость в неводной стадии экстракции в данном анализе.

Одновременное определение Fe, Co и Cu проводили в виде 1-нитрозо-2-нафтоловых комплексов в присутствии водного раствора НПАВ Тритон-Х100. Разработан метод частичной многомерной калибровки методом наименьших квадратов для анализа тройных смесей Fe, Co и Cu. Для отдельных определений были получены соответственно молярная абсорбционная способность и предел обнаружения. Суммарная относительная стандартная ошибка применения метода на синтетических образцах составила 2,02%. Предложенный метод также успешно применялся для определения Fe, Co и Cu в нескольких растворах синтетических сплавов.

Экстракцию по температуре помутнения использовали для предварительного концентрирования и одновременного спектрофотометрического определения никеля и кобальта после образования комплекса с 2-аминоциклопентен-1-дитиокарбоновой кислотой (ACDA) и последующего анализа на спектрофотометре с использованием Triton X-114 в качестве поверхностно-активного вещества [11]. Были оптимизированы параметры, влияющие на фазу разделения и процесс детектирования. В оптимальных экспериментальных условиях (т.е. рН=5, 0,07 mM ACDA, Triton X-114=0,25% (вес/объем)) калибровочные графики были линейными в диапазоне 20-500 и 20-200 мкг/л. с пределами обнаружения 10 и 7,5 мкг/л для Ni и Co соответственно. Метод был применен для определения Ni и Co в пробах природных и сточных вод с удовлетворительными результатами.

Suapex 923 был предложен в качестве чувствительного аналитического реагента для прямого экстракционного спектрофотометрического определения кобальта (II) [12]. Кобальт (II) образует комплекс синего цвета с Суапекс 923 в органической фазе. Максимальное поглощение комплекса измеряется при 635 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне 58,9 - 589,0 мкг кобальта. Рассчитанные молярная абсорбция и чувствительность по Сэнделлу комплекса составляют $6,79 \times 10^9$ л/моль см⁻¹ и 0,088 мкг/ см² соответственно. Было обнаружено, что природа экстрагированных частиц представляет собой Co(SCN)₂×2S. Превосходная линейность со значением коэффициента корреляции 0,999 была получена для комплекса Co(II)-Суапекс 923. Стабильность и регенерация реагента (Суапекс

923) для повторного использования является основным преимуществом настоящего метода. Метод был успешно применен для определения кобальта в синтетических смесях, и было обнаружено, что фармацевтические образцы дают значения, близкие к реальным. Стандартные образцы сплавов, такие как высокоскоростные инструменты BCS 484 и 485, были испытаны на определение кобальта с целью проверки настоящего метода. Результаты предложенного метода сопоставимы с данными атомно-абсорбционной спектроскопии и оказались в хорошем согласии.

Предложен чувствительный и селективный спектрофотометрический метод для быстрого определения кобальта (II) с использованием 4-(6-нитро-2-бензотиазолилазо)резорцина (6-NO₂BTAR) [13]. Реакция между 6-NO₂BTAR и кобальтом (II) протекает мгновенно при pH 6,0, а абсорбция остается стабильной более 24 часов. Метод позволяет определение кобальта в диапазоне (1-8) мкг/мл с молярной абсорбционной способностью (4857.1) л/моль · см⁻¹ и имеет предел обнаружения (0,2) мкг/мл при 458 нм. Точность (R.S.D% < 1%), а полученная точность была удовлетворительной. Предлагаемый метод может успешно применяться для определения кобальта в начинке.

В данной работе был разработан простой и быстрый метод определения кобальта в пробах витамина B₁₂ и воды [14]. Процедура основана на предварительном концентрировании элемента с помощью дисперсионной жидкостной микроэкстракции (DLLME) и последующем обнаружении с помощью цифровой колориметрии изображений. ДМЭ проводили с трихлорэтиленом (экстракционный растворитель) и этанолом (диспергирующий растворитель). Элемент экстрагировали в виде комплекса с 2-(2-тиазолилазо)-п-крезолом (ТАК). Оптимальные условия работы были получены с помощью одномерной оптимизации. Изучаемыми переменными были pH, объем экстракционного растворителя и объем диспергирующего растворителя. В оптимальных условиях метод показал предел обнаружения 0,9 мкг/л и прецизионность (относительное стандартное отклонение) 4,0% для 25,0 мкг/л растворов кобальта. Методика применялась для определения кобальта в пробах витамина B₁₂ и воды. Метод представляет собой простую, быструю и недорогую процедуру, представляющую собой прекрасную альтернативу определению кобальта в анализируемых образцах.

Ониевая система была классифицирована как простой метод экстракции растворителем с координацией и ассоциацией ионов, разработанный для объединения с экстракцией точки помутнения (CPE), чтобы стать более чувствительным, селективным, главным образом, быстрым и экологически чистым методом [15]. Также с его помощью выделяют и извлекают Со(II) для определения в реальных пробах. Спектрофотометрическое исследование для ониевых разновидностей Со (II) показывает, что длина волны для максимального поглощения составляла 292 нм, оптимальные условия для максимальной эффективности экстракции составляли 10 ppm Со (II) в присутствии 0,8 М HCl с использованием 1 × 10⁻⁴ М метилстеарата (МС) нагревание при 90°C в течение 15 мин. При наличии 0,6 мл неионогенного поверхностно-активного вещества TritonX-100. Это исследование направлено на то, чтобы показать электролит, эффект интерференции наряду со спектрофотометрическим определением Со (II) в различных образцах, и оно имеет очень низкий предел обнаружения (D, L = 0,012 ppm), количественный предел (Q, L = 0,030 ppm) и (RSD% = 0,017) в 3 ч/млн.

Применение метода экстрактивной спектрофотометрии также обсуждалось в работах [16-21].

Оптимизированы условия комплексообразования кобальта (II) с ГНТФ и Ам (ДФА и ТФА), такие как время образования комплекса (300 минут), pH среды (pH_{оп} 3,6-5,2), избыток реактива и условия выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера (0,06-20 мкг/5 мл). Исследованы спектральные характеристики комплекса (λ = 560-565 нм) и реагента ГНТФ (λ = 295 нм), которые показали высокую чувствительность и контраст (λ = 265-270 нм) и истинный молярный коэффициент (ε = (3,4 - 3,6) × 10⁴) поглощения света. Молярное соотношение кобальт:агент определяют двумя методами; метод сдвига равновесия и метод

прямой линии Асмуса, и в обоих случаях состав $Co:HNTPh:Am = 1:2:2$. Показаны интервал подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера (0,06-20 мкг/5 мл) и чувствительность по Сенделю 0,0111-0,0175 мкг/см². На основании полученных результатов и выявленных закономерностей разработана фотометрическая методика определения кобальта (II) с ГНТФ и Ам. Изучена избирательность разработанной методики. Разработанная методика применяется для анализа различных объектов, полученные результаты обрабатываются методом математической статистики [22].

Комплексообразование и жидкостно-жидкостная экстракция в системах, содержащих $Co(II)$, 2-гидрокси-5-тиофенолы (НТР)-2-гидрокси-5-аминотиофенол (НАТР) и 2-гидрокси-5-нитротиофенол (НАТР), гидрофобные амины (Ам) {2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (AP1) и 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-метилфенол (AP2)}, вода и хлороформ были исследованы в работе [23]. Установлены оптимальные условия для экстракции Co : pH, время экстракции, концентрации реагентов НТР и Ам. Результаты показывают, что извлеченные виды могут быть представлена общей формулой $(AmH^+)[Co(НТР)_2]$, где Co находится в +2 окисленном состоянии, а НТР находится в депротонированной форме. Следующие ключевые константы и характеристики были установлены для обеих систем: константы экстракции (K_{ex}), константы ассоциации (β), константы равновесие (K_{eq}), коэффициенты восстановления ($R\%$), длины волн максимальной абсорбции (λ_{max}), молярной абсорбции, Чувствительность Sandell, интервалы приверженности Закон Бера, пределы обнаружения и пределы количественного определения. Ион-ассоциат с Ам более стабилен и экстрагируемые ($\lg K_{ex} = 12,84-13,68$, $\lg \beta = 10,57-10,94$, $\lg K_{eq} = 5,3-5,9$, $R = 97,3-98,2\%$). Закон Бера для системы с этим реагентом наблюдается в более широком интервал концентраций (0,5–100 мкг \times 5 см⁻³ Co) с более высокий молярный коэффициент поглощения ($\epsilon' = 2,62-3,01 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ при $\lambda_{max} = 540-565$ нм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tupys A. Extraction-photometric determination of cobalt using 1-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol / A. Tupys, O. Tymoshuk // Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry.- 2013. – Vol. 54. – pp. 193-199.
2. Dospatilev L-K. Extraction-spectrophotometric determination of cobalt in soils by the application of iodine nitrotetrazole chloride (INT) / L-K. Dospatilev, N. Georgiyeva, A.I. Pavlov, Z. Yaneva // Trakia Journal of Sciences.- 2010. – Vol. 8, N 2, pp. 16-19.
3. Ojeda C. Determination of Cobalt in Food, Environmental and Water Samples with Preconcentration by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction / C. Ojeda, F. Rojas, J-M. Cano-Pavon // AJAC. – 2013. – Vol. 3, N 2. – pp. 16-21.
4. Zalov A.Z. Extraction-photometric determination of cobalt (II) with 5-(4-Hydroxybenzylidene)-2,4-tiazolidindion in different objects / A.Z. Zalov, K.A. Kuliyevev, S.M. Shiraliyeva, S.A. Mammadova // Journal of Pharmacognosy and Phitochemistry. – 2019. – Vol. 8, N 1. – pp. 2612-2616.
5. Malik A.K. Spectrophotometric Determination of Cobalt, Nickel Palladium, Copper, Ruthenium and Molybdenum Using Sodium Isoamylxanthate in Presence of Surfactants / A. K. Malik, K. Kaul, B. Lark, W. Faubel // Turk. J. Chem. – 2001. – Vol. 25. – pp. 99-105.
6. Devi V.A. Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoichydrazone / V. Devi, K. Reddy // Inter. J. Anal. Chem. – 2012. – Vol. 20, N12. – pp. 9817-9858.
7. Didlukh-Shadrina S. Determination of Cobalt in Soils and Natural Waters Using Silica Gel Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Nitroso-N-Salt / S. Didlukh-Shadrina, V.N. Losev, A.N. Mukhina, A.K. Trofimchuk // Journal of Chemistry EDUCATION Research and Practice . – 2018. – N2. – pp. 62-71.
8. Magalhaes T.A Sensitive Photometric Procedure for Cobalt Determination in Water Employing a Compact Multicommuted Flow Analysis System / T. Magalhaes, B. Reis // Applied Spectrosc. – 2017. – Vol. 71, N 9. – pp. 2154-2163.

9. Moawed E.A. Determination of iron, cobalt and nickel ions from aqueous media using the alkali modified miswak / E.A. Moawed, M. El-Ghamry, M. El-Hagrasy, F. El-Shahat // *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. – 2017. – Vol. 23. – pp. 43-51.
10. Abdollahi H. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron, Cobalt and Copper by Partial Least-Squares Calibration Method in Micellar Medium / H. Abdollahi, M. Panahi, M. Khoshayandi // *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*. – 2010. – Vol. 57. – pp. 123-127.
11. Safavi A. Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples / A. Safavi, H. Abdollahi, M. Hormozi, R. Kamali // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectr.* – 2004. – Vol. 60, N 12. – pp. 2897-2901.
12. Reddy, B. Extractive spectrophotometric determination of Cobalt(II) in synthetic and pharmaceutical samples using Cyanex 923 / B. Reddy, P. Radhika, J. Kumar, D. Neela-Priya // *Anal. Sci.* – 2004. – Vol. 20, N 2. – pp. 345-349.
13. Nassir A. Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) Using 4-(6- Nitro-2-benzothiazolylazo) resorcinol // *National Journal of Chemistry*. – 2007. – Vol. 26. – pp. 263-269.
14. Azevedo-Lemos V. A New Simple and Fast Method for Determination of Cobalt in Vitamin B12 and Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Digital Image Analysis / V. Azevedo-Lemos, I. Junior, L. Santos, J. Barreto // *Water, Oil and Soil Pollution*. – 2020. – Vol. 334. – pp. 231-237.
15. Azooz E. Developed Cloud Point Extraction Coupled with Onium System for Separation and Determination Cobalt in Biological Samples / E. Azooz, F. Wannas, S. Jawad // *Research Journal of Pharm and Tech*. – 2021. – Vol. 14, N 2. – pp. 594-598.
16. Kundra S. Spectrophotometric determination of copper(I) and cobalt(II) with ferrozine / S. Kundra, M. Katyal, R. Singh // *Anal. Chem.* – 1974. – Vol. 46, N 11. – pp. 1605-1608.
17. Patent US 6020204A, 1998 Rapid and accurate colorimetric determination of nickel and cobalt in protein solutions.
18. Paleologos E. Highly selective spectrophotometric determination of trace cobalt and development of a reagentless fiber-optic sensor / E. Paleologos, M. Prodromidis, L. Giokas, A. Pappas // *Analytica Chimica Acta*. – 2002. – Vol. 467, N 1-2. – pp. 205-215.
19. Kuliyevev K.A. Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) with 2, 6-Dithiolphenol and Its Derivatives in the Presence of Hydrophobic Amines / K.A. Kuliyevev, M.A. Verdizadeh, G.S, Suleymanova // *American Journal in Chemistry*. – 2016. – Vol. 6, N 4. – pp. 95-103.
20. Jamali M-R. Homogeneous Liquid-Liquid Extraction and Determination of Cobalt, Copper, and Nickel in Water Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry / M-R. Jamali, Y. Assadi, F. Shemirani // *Separation Science and Technology*. – 2007. – Vol. 42, N15. – pp. 3503-3515.
21. Afifi S.Y. Extraction and Spectrophotometric Determination of Cobalt using 1,5-Diphenylthiocarbazone (Dithizone) and its Application on Geologic Samples / S.Y. Afifi, B.M. Atia, A. Ghonaim // *Arab. Journal of Nuclear Sciences and Applications*. – 2014. – Vol. 47, N1. – pp. 61-74.
22. Zalov A.Z. Extraction Study on the Colour Reaction for Cobalt (II) with the 2-hydroxy-5-nitrothiophenol - Di-, triphenylamine - Water - Chloroform System / A.Z. Zalov, A.M. Maharramov, G.S. Suleymanova, S.A. Ibrahimova // *Journal of Applied Sciences*. – 2018. – Vol. 4, N 7. – pp. 21-33.
23. Aliyev S.A. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Characterization of A New Ternary Ion-Association Complex of Cobalt(II) / S.A. Aliyev, E.I. Suleymanova, L.M. Magarramova, S.A. Ibrahimova // *International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*. – 2018. – Vol. 5, N 8. – pp. 52-62.

*Гулузаде Ф.А., канд. хим. наук, доцент
лаборатории «Синтетические смазочные масла»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕОПОЛИОЛОВ

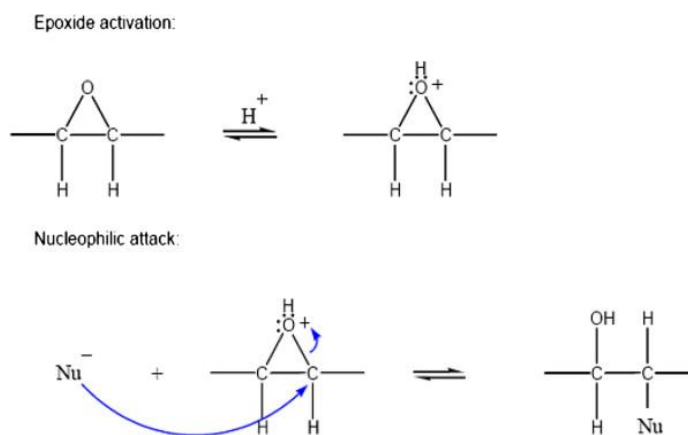
Аннотация. В рассматриваемой статье показаны результаты исследований в области синтеза, изучения свойств и определения областей применения неополиолов, а также показаны перспективы их использования в нефтехимическом и органическом синтезе. Показана высокая значимость неополиолов и их производных в разработке новых синтетических смазочных материалов.

Ключевые слова: неополиолы, сложные эфиры, вязкостно-температурные показатели, этерификация

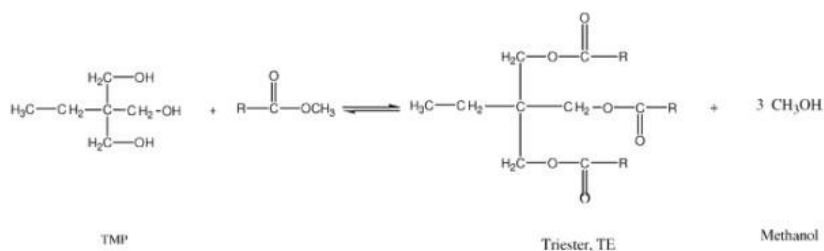
Многоатомные спирты – неополиолы и их производные благодаря природе своей структуры обладают рядом уникальных свойств - высокой термической стабильностью, влагостойкостью, химической стойкостью и широко используются в производстве синтетических масел, смол, лаков, поверхностно-активных веществ и пластификаторов. Сложные эфиры неополиолов с несколькими сложноэфирными группами обладают отличными характеристиками при низких температурах, а также высокой экологичностью, что соответствует современным требованиям. Варьирование производства сложных эфиров неополиолов, спиртовых и кислотных компонентов в различных сочетаниях позволяет получать широкий спектр продуктов с различными характеристиками и потребительскими свойствами. В настоящее время сложные эфиры неополиола в России не производятся. Однако технические возможности разработки технологии R-Охо на основе природного газа не вызывают сомнений, что позволит в ближайшее время организовать собственное производство эфиров неополиола для производства высокотехнологичных материалов. В статье [1] исследована возможность получения пластификаторов на основе эфиров триметилпропана и C₂-C₅ кислот различного строения. Синтезированы образцы 7-триметилпропановых триэфиров и определены их определенные физико-химические свойства. Показано, что наиболее перспективным является синтез пластификатора с использованием уксусной кислоты. Проведены кинетические исследования этерификации триметилпропана уксусной кислотой. Дифференциальный метод был использован для оценки скорости реакции по начальным скоростям расхода уксусной кислоты. Первые порядки реакции определяются спиртом и катализатором в изученных условиях; значение наблюдаемой энергии активации полученной реакции псевдо второго порядка в интервале температур 80-115°C составило 57,9±8,1 кДж/моль. Полученные результаты позволяют рекомендовать условия реализации процесса в промышленности.

Растительные масла обладают разными уникальными свойствами благодаря своей уникальной химической структуре. Растительные масла обладают большей смазывающей способностью и более высокими индексами вязкости. Поэтому они более внимательно изучаются в качестве базового масла для биосмазок и функциональных жидкостей. Несмотря на свои многочисленные преимущества, растительные масла страдают двумя основными недостатками: недостаточной окислительной стабильностью и плохими низкотемпературными свойствами, которые препятствуют их использованию в качестве базовых масел для биосмазок. Преобразование алкеновых групп жирных кислот в другие стабильные функциональные группы может улучшить окислительную стабильность, тогда как снижение структурной однородности масла путем присоединения боковых алкильных цепей может улучшить низкотемпературные характеристики. В работе [2] эпоксидование

ненасыщенных жирных кислот очень интересно, поскольку оно может обеспечивать различные боковые цепи, возникающие в результате моно- или диэпоксилирования ненасыщенной жирной кислоты. Раскрытие оксиранового цикла в результате реакции, катализируемой кислотой, с подходящим реагентом дает интересные полифункциональные соединения.



Аналогичным образом были получены алифатические неополиолы, этерификация которых приводит к получению соответствующих триглицеридов и эфиров:



В работе [3] синтез смазочных материалов, полученных из биомассы, путем этерификации, переэтерификации и одновременных реакций обоих изучался с использованием катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония. Соевое масло или свободные жирные кислоты, полученные из соевого масла, использовались в качестве источника биомассы для синтеза биолубрикантов. В качестве сореагентов использовали длинноцепочечные спирты (число атомов углерода ≥ 8) или нео-полиолы (например, 2,2-диэтил-1,3-пропандиол, триметилпропан, пентаэритритол). Структура спирта существенно влияет на конверсию и выход при этерификации олеиновой кислотой. Полученные сложные эфиры показали кинематическую вязкость и индекс вязкости, сопоставимые с коммерческими смазочными материалами. Были приготовлены различные катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония, которые были охарактеризованы методом дифракции рентгеновских лучей, NH_3 десорбция с программированием температуры, изотерма Брунауэр–Эммета–Теллера и испытание на этерификацию. Тип предшественника циркония продемонстрировал значительное влияние на физические свойства катализатора и его каталитическую активность. Показано, что сложные эфиры с полностью насыщенными углеводородными цепями были синтезированы из ненасыщенных свободных жирных кислот независимо от отсутствия газообразного водорода. Сульфатированный диоксид циркония можно было повторно использовать до пяти повторных реакций без какого-либо разложения. Также исследовали влияние времени реакции и температуры.

В работе [4] впервые представлена оценка устойчивости синтетических масел к окислению для авиационных двигателей с использованием метода быстрых испытаний на маломасштабное окисление. Смазочные материалы на основе сложных эфиров полиолов с

присадками и без них окислялись при 423 К и давлении 7 бар. Графики перепада давления показывают, что в течение первого периода термической деструкции потребление кислорода одинаково для обоих образцов. Эта часть соответствует этапам иницирования механизма окисления. Затем кривая масла без присадок показывает увеличение истощения кислорода, соответствующее стадии кинетического распространения. Из-за наличия антиоксидантов эта фаза не наблюдается для маслосодержащих присадок. Этот метод также позволяет количественно оценить время, необходимое сложноэфирному основанию для выработки достаточного количества свободных радикалов для распространения механизма окисления. Также предлагается методическое сравнение с другими образцами, содержащими неочищенное масло и одну присадку.

В обзоре [5] представлены результаты исследований по синтезу новых типов радиосинтетических смазок на основе циклических полиолов. Определены их физико-химические и эксплуатационные характеристики. Проведено структурное сопоставление полученных соединений. Выявлен ряд закономерностей между химическим строением и вязкостно-температурными, термоокислительными, смазочными свойствами. Определение объема синтезируемых соединений.

В статье [6] отмечается, что производители пенополиуретана сталкиваются с рядом проблем, когда полиолы на нефтяной основе заменяются полиолами из биомассы с низкой функциональностью или полиолами на основе отходов. Кроме того, дилемма усугубляется нормативными положениями, требующими полной или частичной замены вспенивающих агентов, которые могут вызвать сильное истощение озонового слоя, такими альтернативами, как вода, вызывающая образование CO_2 . Следовательно, эти газы диффундируют из пены так быстро, что полимерные стенки ячеек не могут выдерживать давление, что приводит к огромным изменениям размеров при температуре и влажности окружающей среды. Хотя теоретический стехиометрический баланс верен, реальность показывает, что этого недостаточно. Поэтому полиол на основе отходов полиэтилентерефталата был выбран как полиол с низкой функциональностью, который был модифицирован полиолом на основе сахарозы с высокой функциональностью, чтобы получить стабильные по размерам пенополиуретаны с плотностью 30-40 кг/м^3 . Эти более стабильные пены характеризуются линейными изменениями не более 0,5%, кратковременным водопоглощением при частичном погружении не более 0,35 кг/м^2 и коэффициенты сопротивления водяному пару до 50. Для получения термоэффективных пенополиуретанов были применены обычные вспениватели и водные системы, что обеспечило значения теплопроводности в диапазоне 0,0198–0,0204 $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$ и получение продукты, соответствующие всем требованиям стандартов EN 14315-1 и EN 13165 для распыляемой и заводской полиуретановой пены.

Синтезирован ряд симметричных, асимметричных и сложных эфиров 2,2,5,5-тетраметилолциклопентанола и 2,2,6,6-тетраметилолциклогексанола, изучены их физико-химические, вязкостно-температурные и термоокислительные свойства. Добавление этих эфиров в гидроочищенное дизельное топливо 0,004% позволило значительно улучшить эксплуатационные свойства топлива: повысить термоокислительную стабильность, температуру вспышки и более низкую температуру застывания. Исходя из этих результатов, эфиры циклических многоатомных спиртов рекомендуются в качестве комплексных добавок к дизельным топливам [7].

Синтезированы сложные эфиры оксипропилированных циклических диолов – 1,2-диметилолциклогекс-4-ен и 2,3-диметиллолбицикло/2.2.1/-гепт-5-ен- с алифатическими монокарбоновыми кислотами ряда C_7 - C_8 . Изучены их физико-химические, вязкостно-температурные, термоокислительные и смазочные свойства. Было обнаружено, что они обладают хорошими эксплуатационными характеристиками, соответствуют требованиям современной техники и рекомендованы в качестве смазочного масла третьего поколения [8].

Целью работы [9] было определение влияния различной молярной массы использованных полиолов на основе соевого масла (SO) на свойства тестируемых полиуретановых эластомеров (PUR) с различным содержанием жестких сегментов (HS).

Химическая структура и степень фазового разделения исследуемых материалов были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье. Термические свойства определялись методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Механические свойства были проверены с помощью динамического механического термического анализа и испытания на статическое растяжение. Также проводились измерения твердости и износостойкости. Показано, что замена нефтехимического полиола полиолом на основе сои внесла изменения в химический состав и термическое разложение полиуретанов.

Были получены два типа полиолов на основе рапсового масла с содержанием 20 мас.% и 50 мас.%. и использованы для синтеза мочевиноуретановых эластомеров (ЭПУУ) с изоцианатным индексом 1,07. Биополиолы были синтезированы эпоксидированием и раскрытием оксирановых колец с использованием изопропанола и диэтиленгликоля (МК). Целью данной работы [10] было оценить влияние биополиолов на термические и механические свойства приготовленных ЭПУУ, полученных с полиэтиленадипатом (РЕА). Различия в структура используемых биополиолов вызвала изменение количества водородных связей и степени фазового разделения в ЭПУУ. По мере увеличения содержания биополиолов, количество водородных связей, соединяющих жесткие сегменты этих материалов, уменьшалось. Следствием этих изменений является изменение тепловых характеристик этих материалов. Плотность сшивки, рассчитанная на основе динамического механического термического анализа, увеличивается для материалов с 20% обоих типов полиолов на основе рапсового масла и является самой высокой для материала 80РЕА / 20МК. Введение МК в полиол также привело к увеличению удлинения при разрыве модифицированных эластомеров.

В работе [11] был использован сложный эфир полиола из левулиновой кислоты и триметилпропана), синтезированный путем ферментативного катализа в системе без растворителей. Общая конверсия полиола достигала до 84% в среднем после пятикратного повторного использования липазы. Полученный эфир показал отличные результаты: смазочные свойства, такие как высокая вязкость при 40 °С (86,53 мм²/с) и 100 °С (8,91 мм²/с), хорошие индекс вязкости (49), низкая температура застывания (-27 °С) и высокая температура вспышки (223 °С). Фрикционный износ поведение оценивалось на четырехшариковой испытательной машине (FTM) путем добавления сложного эфира в эталонный минеральное масло. Смесь с 10% сложного эфира показала меньший диаметр пятна износа (WSD) (0,62 мм) по сравнению с чистым минеральным маслом (0,78 мм). Результаты показали, что полученный эфир имеет огромный потенциал в качестве основы биосмазки.

Композицию сложного эфира поли(неопентилполиола) получают путем взаимодействия неопентилполиола с монокарбоновой кислотой, содержащей от 2 до 15 атомов углерода, в присутствии кислотного катализатора и при начальном мольном отношении карбоксильных групп к гидроксильным группам от более 0,5: 1 до 0,95: 1 с образованием частично этерифицированного поли(неопентилполиол)ьного состава. Затем композицию частично этерифицированного поли(неопентилполиола) подвергают взаимодействию с дополнительной монокарбоновой кислотой, содержащей от 2 до 15 атомов углерода, с образованием конечной композиции сложного эфира поли (неопентилполиола). Полученные эфиры могут быть использованы в рабочих жидкостях для систем охлаждения и кондиционирования воздуха [12].

Изобретение [13] относится к композициям, содержащим сложные эфиры полиолов, в частности, производные из полиолов и смесей алифатических монокарбоновых кислот, полученных из натуральных растительных масел, где смеси кислот содержат от 75 до 95 мас.%.. Композиции могут иметь различные области применения, включая смазочные материалы, функциональные жидкости и консистентные смазки.

В отличие от окислительной деградации смазочных материалов, деградация, вызванная трибологией, изучается редко. В работе [14] трибологические характеристики и

окислительная стабильность смазок на основе сложных эфиров полиолов были оценены до и после трибологических испытаний. Результаты показали, что трибологические характеристики базовых масел сильно зависят от состава смазки и условий испытаний. Трибологические процессы могут отрицательно сказаться на окислительной стабильности даже в умеренных условиях. Добавление противоизносных присадок эффективно препятствует химическому распаду сложных эфиров, образуя защитную пленку. Механический сдвиг, высокая температура в контактных зонах, каталитическое действие образующейся поверхности, остатки износа, а также самокатализ являются основными причинами, ответственными за окислительное ухудшение смазки после трибологических испытаний.

Описаны добавки на основе полимерных сложных эфиров полиолов для металлообработки, которые имеют более низкие температуры застывания и улучшенную растворимость в базовых компонентах групп II и III по API [15]. Сложные эфиры полиолов получают из трех- и/или четырехатомных спиртов, линейной жирной монокарбоновой кислоты, короткой диовой кислоты и алк(ен)ил-замещенной янтарной кислоты или ее ангидрида. Хотя эти молекулы полимерного сложного эфира полиола, как правило, не содержат фосфора, серы и других гетероатомов (кроме кислорода), они могут быть частью пакета присадок, который включает сернистые углеводороды и фосфорсодержащие противоизносные или противозадирные присадки.

В связи с глобальным стремлением к биоразлагаемым продуктам были синтезированы эфиры триметилпропана [2-этил-2-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол] (ТМФ) на основе пальмового и пальмоядрового масел, оценены их смазывающие свойства и их потенциал для оценки базового сырья для биоразлагаемых смазочных материалов [16]. Были рассмотрены два типа сложных эфиров ТМР: ядра пальмового масла (РКОТЕ) и пальмоядрового масла (РРОТЕ), сложные эфиры ТМР, полученные из пальмового масла и метиловых эфиров ядра пальмового масла, соответственно. Смазочные свойства, такие как вязкость, индекс вязкости и температура застывания определялись в соответствии с методами Американского общества испытаний и материалов. Износостойкость и фрикционные свойства оценивались с использованием четырехшариковой испытательной машины, а устойчивость к окислению изучалась с помощью тонкопленочного теста на микроокисление Penn State. Для этих базовых масел были зарегистрированы высокие значения ИВ от 170 до 200. РР были относительно высокими, от 4 до -1°C , но были улучшены по крайней мере до -33°C в сложных эфирах ТМФ пальмового масла с высоким содержанием олеиновой кислоты. Также было изучено влияние химической структуры и примесей на износостойкость и стойкость к окислению. Было обнаружено, что присутствие метиловых эфиров улучшает износ, но гидроксильные группы в моно- и диэфирах оказывают отрицательное воздействие при высоких концентрациях. Было показано, что различия в химической структуре РКОТЕ и РРОТЕ влияют на трение и износ. Обе базовые жидкости демонстрируют окислительную стабильность, сравнимую с другими высокоолеиновыми основными жидкостями.

Термическое разложение двух смазок на основе сложных эфиров полиолов с одинаковой базовой химической структурой от двух разных производителей при высокой температуре (например, 220°C) изучено в работе [17]. Гель проницаемая хроматография использовалась для идентификации высокомолекулярных продуктов, образующихся во время термической обработки, определялось напряжение этих смазочных материалов. Количество высокомолекулярных продуктов, образующихся при различных стадиях деградации (например, димеры, олигомеры) были определены количественно. Представлен механизм деградации и образования окисления продуктов. Значительная разница в степени деградации двух смазочных материалов наблюдалась с использованием различных аналитических методов.

Новый класс сложных эфиров полиолов получали этерификацией 10-ундеценной кислоты тремя полиолами, а именно триметилпропаном (ТМР), неопентилгликолем (NPG)

и пентаэритритом (PE) с выходами 92-96%. Сложные эфиры охарактеризованы методами ИК, ¹H ЯМР, ВЭЖХ и масс-спектрометрии. Сложные эфиры полиола оценивали на предмет основных смазывающих свойств и обнаружили: вязкость при 40°C составляет 11,2-36,1 сСт; при 100°C - 3,2-7,3 сСт; индекс вязкости 162-172; температура застывания от +3 до -36°C; температура вспышки 254-296°C. Все три синтезированных сложных эфира полиола показали хорошую термическую стабильность с температурой начала ТГА выше 260°C. Смазывающие свойства продуктов хорошо сопоставимы с эфирами полиолов на основе олеиновой кислоты [18]

Касторовое масло – это непищевое масло, содержащее гидроксил-жирную рицинолеву кислоту (89,3%), было химически модифицировано с использованием двухэтапной процедуры [19]. Первая стадия включала ацилирование (C₂-C₆ алкановые ангидриды) -ОН-функциональности с использованием зеленого катализатора, кизельгура-G и среды, не содержащей растворителей. Катализатор после реакции фильтровали и повторно использовали несколько раз без потери активности. Второй этап - этерификация ацилированных касторовых жирных кислот разветвленным моноспиртом, 2-этилгексанолом и полиолами, а именно неопентилгликолем (NPG), триметилпропаном (TMP) и пентаэритритом (PE) для получения 16 новых базовых компонентов. Базовые компоненты при оценке различных смазочных свойств показали очень низкие температуры застывания (от -30 до -45°C) и широкий диапазон вязкости от 20,27 сСт до 370,73 сСт, более высокие индексы вязкости (144-171), хорошую термическую и окислительную стабильность, а также высокие нагрузки сварного шва, подходящие для различных промышленных применений, таких как гидравлические жидкости, жидкости для обработки металлов, трансмиссионные масла,ковка и авиация. Исследование показало, что ацилированные разветвленные сложные моно- и полиоловые эфиры с высокой мононенасыщенностью желательны для разработки базовых компонентов с низкой температурой застывания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aleksandrov A.Y. Development of technology for production of plasticizers on the basis of trimethylolpropane / A.Y. Alwksandrov, E. Krasnykh, S.V. Levanova, I.L. Glazko // *Fine Chemical Technologies*. – 2019. – Vol. 14, N 1. – pp. 66-74.
2. Abdullah B. Synthesis, reactivity and application studies for different biolubricants / B. Abdullah, S. Jumat, Y. Rahimi // *Chemistry Central Journal*. – 2014. – Vol. 8, N 1. – pp. 16-23.
3. Jinho O. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts / O. Jinho, Y. Sungeun, C. Kun, J. Choi // *Applied Catalysis A.- General*. – 2013. – Vol. 455. – pp. 164-171.
4. Duong S. New Approach for Understanding the Oxidation Stability of Neopolyol Ester Lubricants Using a Small-Scale Oxidation Test Method / s. Duong, N. Lamharess-Chiaft, M. Sicard, B. Raepsaet // *ACS Omega*. – 2018. – Vol. 3, N 9. – pp. 10449-10459.
5. Mamedyarov M.A. Esters of cyclic polyols – the basis of synthetic lubricant oils / M.A. Mamedyarov, C.N. Gurbanov, F.Kh. Aliyeva // *East European Chemical Journal*. – 2017. – Vol. 2, N 18. – pp. 79-84.
6. Kairyte A. Closed Cell Rigid Polyurethane Foams Based on Low Functionality Polyols: Research of Dimensional Stability and Standardised Performance Properties / A. Kairyte, A. Kremensas, G. Balciunas, S. Czionka // *Materials*. – 2020. – Vol. 13, N 6. – pp. 1438-1442.
7. Yusifova L.M. Improvement of thermal oxidative characteristics of diesel fuels with esters of cyclic polyatomic alcohols // *Azerbaijan Chemical Journal*. – 2020. – N 4. – pp. 37-42.
8. Mamedyarov M.A. Esters of oxypropilated cyclic diols as the basis and component of the synthetic oils / M.A. Mamedyarov, H.N. Gurbanov, L.M. Yusifova // *PPOR*. – 2017. – Vol. 18, N 2. – pp. 144-149.
9. Mizera K. Polyurethane elastomers from polyols based on soybean oil with a different molar ratio / k. Mizera, J. Ryszkowska // *Polymer Degradation and Stability*. – 2016. – Vol. 21. – pp. 13221-13231.

10. Mizera K. The effect of rapeseed oil-based polyols on the thermal and mechanical properties of ureaurethane elastomers / K. Mizera, J. Ryszkowska, M. Kuranska, A. Prociak // *Polymer Bulletin*. – 2018. – N 4. – pp. 324-328.
11. Wenyuan Z. Enzymatic Synthesis of a Polyol Ester from Levulinic Acid and Trimethylolpropane and Its Tribological Behavior as Potential Biolubricant Basestock / z. Wenyuan, F. Liang, H. Hou, Y. Chen // *Polymers*- 2020. – Vol. 12. – pp. 2256-2264.
12. Patent EP 2382288A1. 2010. – Production of polyol ester lubricants for refrigeration systems / Carr D., Hutter J., Kelley R., Hessell E.
13. Patent EP 0712834B1. 1996. – High oleic polyol esters, compositions and lubricants functional fluids and greases containing the same / Norman D. /
14. Weimin L. Tribological properties of polyol-ester-based lubricants and their influence on oxidation stability / L. Weimin, C. Jiang, N. Xu, R. Ma // *Journal of Engineering Tribology*. – 1994-1996. – Vol. 208-210. – pp. 233-2336.
15. Patent US 20050170977A1. – 2005 - Polymeric polyol esters from trihydric polyols for use in metal working with improved solubility / P. Harish, J. Kimes /
16. Robiah Y. Lubrication properties of trimethylolpropane esters based on palm oil and palm kernel oils / Y. Robiah, A. Fakhrul-Razi, T. Sunny, J. Perez // *European Journal of Lipid Science and Technology*. – 2004. – Vol. 106, N 1. – pp. 52-60.
17. Mousavi P. Measuring Thermal Degradation of a Polyol Ester Lubricant in Liquid Phase / P. Mousavi, D. Wang, C. Grant, W. Oxenham // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – Vol. 44. – pp. 5455-5464.
18. Padmaya, K. 10-Undecenoic acid-based polyol esters as potential lubricant base stocks / K. Padmaya, B. Rao, R. Reddy, P. Bhaskar // *Industrial Crops and Products*. – 2012. – Vol. 35, N 1.- pp. 237-240.
19. Kamalakar K. A Novel Methodology for the Synthesis of Acyloxy Castor Polyol Esters: Low Pour Point Lubricant Base Stocks / K. Kamalakar, G. Mahesh, R. Prasad, M. Karuna // *J. Oleo. Sci.* – 2015. – Vol. 64, N 12. – pp. 1283-1295.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Аннотация. В работе представлены результаты исследований в области экстрактивного спектрофотометрического определения железа в различных образцах, а также показано влияние различных факторов на результаты экспериментов. Показаны основные экстрагенты для определения железа методом спектрофотометрии.

Ключевые слова: экстрагент, спектрофотометрия, железо, предел обнаружения, чувствительность, экстракция

В работе показаны результаты исследований в области применения различных экстрагентов для количественного определения железа в различных промышленных и биологических образцах методом спектрофотометрии. Показаны преимущества и недостатки использованных экстрагентов, используемых для этой цели.

Предложен новый аналитический реагент 4-метил-2,3-пентандиондиоксим (H_2MPDDO) для экстракции и спектрофотометрического определения Fe (III) [1]. Реагент H_2MPDDO реагирует с железом с образованием комплекса желтого цвета, который можно количественно экстрагировать дихлорметаном при pH 2,0. Органический экстракт показывает максимальное поглощение при 235 нм, где поглощение из-за аналогично приготовленного холостого реагента незначительно. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 1-10 мкг/мл Fe (III). Молярная абсорбция и чувствительность по Сэнделлу комплекса Fe(III)- H_2MPDDO составляют $3,03 \cdot 10^3$ л/моль/см и $0,019$ мкг/мл/см² соответственно. Предлагаемый метод является быстрым, чувствительным, воспроизводимым, точным и удовлетворительно применяется для определения и выделения железа (III) в синтетических смесях. Он также представляет собой относительно недорогую альтернативу более дорогому инструментальному методу, такому как атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Экстракция растворителем с использованием 2,21-этиленбис(нитрилометилиден)дифенола в качестве лиганда была исследована для спектрофотометрического определения Fe(II), Fe(III), Mn(II) и Cr(III) [2]. Комплекс, образованный $H_2EBNMDP$ с ионами Fe(II), Fe(III), Mn(II) и Cr(III), был стабилен в воде при pH 8, 4, 6 и 6 соответственно с максимумом поглощения при 366 нм, 383 нм, 415 нм 405 нм и молярная поглощательная способность (эпсилон) $1,84 \times 10^4$, $2,29 \times 10^4$, $2,96 \times 10^4$ и $3,85 \times 10^4$ соответственно. Соотношение комбинаций установлено логарифмическим методом и составляет 1:2, 1:1, 1:2 и 1:1 для Fe(II), Fe(III), Mn(II) и Cr(III) соответственно. Предложенный метод успешно применен при определении Fe(II), Fe(III), Mn(II) и Cr(III) в водопроводной воде и синтетических пробах.

Разработан простой, селективный и высокочувствительный метод экстракции для определения железа (II) спектрофотометрически после твердофазной экстракции [3]. Поглощение измеряют при λ_{max} 644 нм. Закон Бера соблюдался до 450 нг /мл железа. Молярная абсорбция, чувствительность по Сэнделлу, пределы обнаружения и количественного определения были рассчитаны и составили $1,09 \times 10^5$ л/моль см⁻¹, $0,51$ нг/см², $1,98$ и $6,0$ нг/мл, соответственно, и по сравнению с параметрами, полученными без использования метода твердофазной экстракции. После восстановления Fe (III) добавлением 2,0 мл 10%-ного раствора гидросиламина HCl систему применяли к общему железу. Детально изучена интерференция различных ионов и дана статистическая оценка

экспериментальных результатов. Предложенные методы успешно применены для определения следовых количеств железа в воде окружающей среды, почве и ботанических эталонах с диапазоном извлечения (98,71–101,51%).

Представлен сверхчувствительный и высокоселективный неэкстрактивный спектрофотометрический метод для экспресс-определения железа (II) в следовых количествах с использованием 2,3,4,5,7-пентагидроксифлавона (морин) в качестве нового спектрофотометрического реактива в слабокислом растворе (0,0001-0,0002 М H₂SO₄) [4]. Реакция протекает мгновенно, а поглощение остается стабильным в течение более 24 часов ($\lambda_{\text{max}} = 415$ нм). Молярная абсорбционная способность оказалась равным $6,85 \times 10^4$ л/моль см⁻¹. Линейные градуировочные графики были получены для 0,01-10 мкг/мл Fe (II). Стехиометрический состав хелата составляет 1:2 (Fe:морин). Большой избыток более 50 катионов, анионы и комплексообразователи (например, тартрат, оксалат, цитрат, фосфат, тиомочевина, SCN-) не мешают в определении. Метод успешно применялся при определении железа в нескольких стандартных эталонных материалах (сплавы и стали), а также в некоторых водах окружающей среды (питьевые и загрязненные), биологические образцы (кровь и моча человека), образцы пищевых продуктов (яблоко, яйцо и т. д.), образцы почвы и некоторые сложные синтетические смеси. Метод имеет высокую точность и воспроизводимость [$s = \pm 0,001$ для 0,5 мкг/л (n= 5)] в течение 24 ч; Использовали длину волны 415 нм.

В работе [5] димеркаптофенол (ДМ) предлагается в качестве нового чувствительного реагента для чувствительного для экстрактивного спектрофотометрического определения Fe(II). ДМ в присутствии гидрофобных аминов реагирует с Fe(II) в диапазоне pH 5,3-7,2 с образованием окрашенного комплекса. Хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод оказались лучшими экстрагентами. Спектр поглощения Fe(II)-DM-Am комплексы в хлороформе проявляют максимальное поглощение при 552-583 нм. Было замечено, что цвет был мгновенным и стабильным. Линейные градуировочные графики были получены для 0,03-4,2 мкг/мл Fe. Расчетная молярная поглощательная способность составила $(3,08-4,33) \times 10^4$ дм³/моль см⁻¹, а чувствительность метода по Сандалу составила 1,29-1,82 нг/см². Стехиометрия комплекса установлена как 1:1:2 методом сдвига равновесия, и подтверждена методом относительной урожайности, прямой линии Асмуса и кривых пересечения. Этот метод может быть успешно применен для определения Fe(III).

Простой, экономичный и осуществимый спектрофотометрический метод был разработан для определения Fe (II) с использованием лиганда основания Шиффа 2-(((Z)-4-гидрокси-3-метокси-5-((E)-тиазол-5-илдиазенил)бензилиден)амино)бензойной кислоты (MThBAVA). Было синтезировано основание Шиффа традиционным, а также микроволновым методом и характеризовался элементным анализом. MThBAVA извлекает Fe(II) количественно (99,65%) в н-бутанол из водного раствора с pH в диапазоне 5,7 – 6,9. Интенсивный пик при 480 нм (λ_{max}) наблюдали в экстракте н-бутанола. Закон Бера соблюдается в более широком диапазоне концентраций от 1 до 12 мкг/мл для Fe (II). Молярная абсорбционная способность и чувствительность Сэнделла для системы Fe-MThBAVA составила 13449 л/моль см⁻¹ и 0,0705 мкг/см² соответственно. Непрерывная вариация Йова и метод мольного отношения подтверждает, что экстрагированный комплекс (Fe:MThBAVA) имеет состав 1:1. Предлагаемый метод является быстрым, чувствительным, воспроизводимым и точным, и он удовлетворительно применяется для определения железа в рудных и фармацевтических пробах.

Разработан простой спектрофотометрический метод определения железа (III) с использованием основания Шиффа 2-[(2-гидроксифенилимино)метил]-4-нитрофенола [HPIMNP]. Показано [7], что HPIMNP количественно извлекает Fe (III) (99,95%) в хлороформ из водного раствора с диапазоном pH 4,0-6,0. Экстракты хлороформа показывают максимальное поглощение при 510 нм (\hat{I} max). Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций Fe (III) от 0,5 до 20,0 мкг/мл. Молярная абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу для системы Fe-HPIMNP составляют 5000 л/моль см⁻¹ и 0,011

мкг/см² соответственно. Установлено, что состав экстрагированных частиц составляет 1:3 [Fe-HPMNP] методом непрерывного варьирования Джоба и методом молярного отношения. Исследована интерференция различных ионов. Предложенный метод является быстрым, чувствительным, воспроизводимым и точным, и он удовлетворительно применяется для определения железа в фармацевтических образцах.

Целью работы [8] являлась разработка спектрофотометрического метода в видимом диапазоне для количественного определения Fe³⁺ в фармпрепарате на основе комплексообразования с метилтимоловым синим. Реакция протекала при температуре 30° и оптическая плотность оставалась постоянной через 25–30 мин; полученный комплекс синего цвета имел максимальное поглощение при 628 нм. Соотношение комбинаций было установлено методом непрерывных вариаций Джоба. В ацетатном буфере (рН= 5) Fe³⁺ образует комплекс в соотношении 1:1 с метилтимоловым синим. Закон Ламберта-Бера выполнялся в области концентраций (2-6) мкг/мл; калибровочная кривая описывается линией регрессии $A = 0,1025^\circ (\text{мкг/мл}) - 0,0013$ с коэффициентом корреляции из $R_2 = 0,9997$. Для валидации метода были изучены следующие параметры: линейность, точность, предел обнаружения, предел количественного определения и извлечения. Доверительный интервал среднего извлечения ранжировался с 98,79 до 101,13 %. Невмешательство вспомогательных веществ в раствор делает метод пригодным для определения обычной дозы железа в полимальтозных комплексах. Этот видимый спектрофотометрический метод был применен для определения концентрации Fe³⁺ в полимальтозном комплексе железа.

В работе [9] представлен 5-(п-гидроксibenзилиден)-тиазолидиндион-2,4 (L) в качестве фотометрического реагента для экстрактивного спектрофотометрического определения железа (III). Реагент L дает мгновенную и устойчивую красную окраску с железом (III) в диапазоне рН от 3,8 до 5,2. Закон Бера применим в диапазоне 0,05-3,2 мкг/мл при 535 нм. Установлено, что предел обнаружения составляет 12 нг/мл. Стехиометрия комплекса установлена как 1:2 (Fe:L) методом сдвига равновесия. Представлены стандартное отклонение и коэффициент дисперсии. Представлены результаты применения установленной методики определения микроколичеств Fe(III) в фармацевтических, пищевых и растительных образцах.

В работе [10] представлен 2,6-дителиол-4-метилфенол (ДТМФ) как фотометрический реагент для экстрактивного спектрофотометрического определения железа (III). Реагент ДТМФ в присутствии аминифенолов (АП) давал мгновенную и устойчивую красную окраску с железом (III) в диапазоне рН от 4,2 до 5,3. Закон Бера применим в диапазоне 0,4 – 20 мкг/мл при 550-556 нм. Установлено, что предел обнаружения составляет 9,3–9,7 нг/мл. Стехиометрия комплекса установлена как 1:2:2 (Fe:ДТМФ:АП) методом сдвига равновесия, относительного выхода, прямой линии Асмуса и методом кривых пересечения. Представлены стандартное отклонение и коэффициент дисперсии. Предложенный метод успешно применен для определения Fe (III) в фармацевтических, пищевых и растительных образцах.

Описан селективный и чувствительный метод экстракционного спектрофотометрического определения железа (III) с использованием пиридоксаль-4-фенил-3-тиосемикарбазона (ФРТ) и н-бутанола в качестве спектрофотометрического реагента и экстрагирующего растворителя соответственно [11]. Экстракционное поведение комплекса железа (III) с реагентом в диапазоне рН 2,5-6,5 и влияние различных ионов металлов на экстракцию критически изучены. Закон Бера действует в диапазоне от 0,5 до 6,0 мкг/мл. Молярная абсорбционная способность составляет $2,3 \times 10^4 \text{ дм}^3/\text{моль см}^{-1}$, а индекс чувствительности Санделла составляет 2,428 нг/мл при 420 нм. Надежность метода подтверждается анализом некоторых стандартных сплавов и фармацевтических образцов.

Разработан простой и эффективный метод определения железа в различных пробах воды, основанный на ионно-жидкостной ультразвуковой дисперсионной микроэкстракции жидкость-жидкость с последующим спектрофотометрическим определением [12]. Fe (II) образует комплекс с 2,4,6-три(2'-пиридил)-1,3,5-триазином (ТРТЗ), нейтрализуют путем

образования ионной пары додецилсульфатом натрия и экстрагируют в 1-гексил-3-гексафторфосфат метилимидазолия $[C_6MIM][PF_6]$. Общее количество железа определяли после восстановления Fe(III) до Fe(II) гидрохлоридом гидроксилamina. Концентрацию Fe(III) определяли по разности концентраций общего железа и Fe(II). Важные параметры, такие как тип и объем экстракционного растворителя были оптимизированы: pH, концентрация лиганда и ионная сила. В оптимальных условиях градуировочный график был линейным в диапазоне 5,0–140,0 мкг/л с пределом обнаружения 0,2 мкг/л. Относительное стандартное отклонение для пяти повторов измерения 100 мкг/л Fe(II) – 1,5%. Предложенный метод был успешно применен для определения форм железа в пробах воды.

Разработан спектрофотометрический метод определения Fe(III) с использованием 5-бромсалицилиден-2-аминотиофенола (BSATP) в качестве экстрагирующего реагента [13]. Реагент образует окрашенный комплекс, который количественно экстрагируется хлороформом при pH 8,2. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне от 1 до 10 частей на миллион. Молярная абсорбционная способность составляет $16460 \text{ л/моль см}^{-1}$ и чувствительность Сэнделла $0,01639 \text{ мкг/см}^2$ соответственно. Предлагаемый метод очень чувствителен и избирателен. Этот метод был успешно применен к синтетическим и коммерческим образцам.

В обзорной статье [14] показаны спектрометрические методы определения железа в различных образцах.

Разработан высокочувствительный и селективный спектрофотометрический метод определения железа(III) в водном растворе с гидрокситриазенами [15]. В этой работе влияние варьирования pH, состава комплекса Fe^{3+} в гидрокситриазенах, точность по Сэнделлу были исследованы на чувствительность и интерференцию. Это исследование было проведено при оптимальных условиях реакции и других важных аналитических параметрах. Гидрокситриазены реагируют с Fe^{3+} и образует окрашенные комплексы. Комплекс Fe(III) обнаружен при $\lambda_{\text{max}} = 410 \text{ нм}$ и диапазон pH 3-4 для реагента (1), 530 нм и 4-5 для реагента (2), 410 нм и 4,5-5,5 для реагента (3), 396 нм и 3,5-5,0 для реагента (4), 467 нм и 2,5-3,5 для реагента 5. Закон Бера-Ламберта выполняется в диапазоне концентраций $(1,0-5,0) \times 10^{-5} \text{ М}$, $(1,5-9,0) \times 10^{-5} \text{ М}$, $(0,5-4,0) \times 10^{-5} \text{ М}$, $(0,3-1,8) \times 10^{-5} \text{ М}$, $(0,6-3,6) \times 10^{-5} \text{ М}$, $(2-12) \times 10^{-5} \text{ М}$ для указанных образцов соответственно. Молярное отношение Fe(III) к гидрокситриазенам составляет 1:3. Стандартное отклонение колеблется от 0,019 до 0,088. Чувствительность Сэнделла в нг/см^3 колеблется между 2.5.579 до 4.189. Образцы были использованы для определения уровня железа в образцах овощей.

Был разработан простой, быстрый и чувствительный спектрофотометрический метод определения следовых количеств железа (III) с использованием 8-гидроксихинолина в качестве хромогенного реагента [16]. Предлагаемый метод был основан на реакции железа (III) с 8-гидроксихинолином в растворе хлороформа с образованием комплекса металоксина, имеющего максимум поглощения при 359 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне от 1 до 14. мкг/мл Fe^{3+} . Извлечение составляло от 98,60 до 103,30% с коэффициентом вариации 1,209%. Метод был успешно применен к пробам водопроводной воды, и сравнение со стандартным методом показало, что новый метод является точным и более точным, но более сложным по сравнению с обычно используемым для определения железа.

Представлен зеленый аналитический метод, использующий экстракцию точки помутнения для определения меди и железа в растительных материалах [17]. После разложения пробы разбавленной смесью оксидантов ($HNO_3 + H_2O_2$) в микроволновой печи с закрытым сосудом одновременно проводилась экстракция ионов металлов в виде гидрофобных комплексов, образующихся с 1,2-тиазолилазо-2-нафтолом (ТАН), с использованием Тритона X-114 в качестве экстрагента. Медь и железо определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ПААС), а железо также методом УФ-видимой спектрофотометрии. Для ПААС пределы обнаружения (уровень доверительной вероятности 99,7%) были оценены как 1 и 10 мкг/л для меди и железа соответственно. Линейные отклики для обоих аналитов наблюдались в диапазоне 25-200 мкг/л. Факторы

обогащения были оценены как 30 для обоих аналитов, а экстракция была количественной, что определялось измерениями в растворе надосадочной жидкости, оставшемся после экстракции.

Предложены оптимизированные и валидированные спектрофотометрические методы определения железа и кобальта по отдельности и одновременно [18]. 2-гидрокси-1-нафтальдегид-п-гидроксibenзохидразон (HNAHBH) реагирует с железом (II) и кобальтом (II) с образованием красновато-коричневого и желтого цвета [Fe (II)-HNAHBH] и [Co (II)-HNAHBH] комплексов соответственно. Максимальное поглощение этих комплексов было обнаружено при 405 нм и 425 нм соответственно. Для [Fe(II)-HNAHBH] закон Бера выполняется в диапазоне концентраций 0,055–1,373 мкг/мл с пределом обнаружения 0,095 мкг/мл и молярной абсорбционной способностью ϵ , $5,6 \times 10^4$ л/моль см⁻¹. Комплекс [Co(II)-HNAHBH] подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 0,118–3,534 мкг/мл с пределом обнаружения 0,04 мкг/мл и молярной абсорбцией ϵ $2,3 \times 10^4$ л/моль см⁻¹. Описаны высокочувствительные и селективные производные первого, второго и третьего порядка методы определения железа и кобальта. Предложен одновременный спектрофотометрический метод производных второго порядка для определения этих металлов. Все предложенные методы успешно применяются при анализе различных биологических, водных и сплавных проб для определения содержания железа и кобальта.

Разработан спектрофотометрический метод определения Fe(III) с использованием в качестве экстрагента фенилгидразона 2-гидрокси-1-нафталинкарбоксальдегида [19]. Реагент образует окрашенный комплекс, который количественно экстрагируют этилацетатом при pH 6. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне от 1 до 7 частей на миллион. Молярная абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу составляли $0,31 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ и 0,13 мкг/см² соответственно. Предлагаемый метод очень чувствителен и избирателен. Метод был успешно применен к синтетическим и коммерческим образцам.

Представлен простой и надежный метод быстрой экстракции, разделения, концентрирования и определения железа в виде его батофенантролинового комплекса с использованием октадецилкремнеземных мембранных дисков и спектрофотометрии [20]. Оценивали эффективность экстракции, влияние матрицы пробы, тип и оптимальное количество экстрагента, скорости потока раствора пробы и элюента, pH, количество батофенантролина и гидрохлорида гидроксиламина, объем проскока и предел обнаружения. Авторы также изучили влияние различных катионных интерференций на процент извлечения железа. Полное элюирование комплекса с дисков достигается минимальным количеством растворителя. Предел обнаружения предлагаемого метода составляет 0,080 мкг/г. Метод применялся для извлечения и определения железа в природных водах.

Предложен новый реагент ацетофенон-2',4'-дигидроксисемикарбазон для чувствительного спектрофотометрического определения Fe(III) [21]. Он был синтезирован и охарактеризован методами ЯМР, ИК и элементным анализом. Авторы предлагают селективный спектрофотометрический метод определения следовых количеств Fe(III) с использованием A₂₄DHS в качестве спектрофотометрического реагента (λ_{\max} = 350 нм) в кислой водной среде (pH = 3,4). Закон Бера выполняется в диапазоне концентраций от 1 до 5 частей на миллион. A₂₄DHS образует комплекс фиолетового цвета в соотношении 1:2. Чувствительность по Сэнделлу 0,01024 мкг/см² с молярной абсорбцией 4048,0 л/моль см⁻¹. Предложенный метод был успешно применен для определения железа в таблетках, рудах и сплавах.

Применение метода экстрактивной спектрофотометрии также обсуждалось в работах [22-29], а также в работах осуществленных в прошлом столетии [30-37].

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование железа (III) с 3-((2-гидроксифенил)дiazенил)пентадионом-2,4 и диантипирилметаном и установлен высокоселективный метод определения его микроколичеств в природных объектах [38]. Установлено, что при pH 2,0–2,5 в присутствии диантипирилметана Fe(III) образует с

реагентом интенсивно окрашенный разнолигандный комплекс Fe(III)–R–DAM при соотношении компонентов 1:2:1. При образовании разнолигандного комплекса наблюдается батохромный сдвиг и гиперхромный эффект по сравнению с бинарным комплексом. Определены оптимальные условия образования одноименных и разнолигандных комплексов Fe(III) и рассчитаны основные спектрофотометрические характеристики. Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости комплексов и установлено, что разнолигандный комплекс Fe(III)–R–DAM обладает высокой устойчивостью: $\lg\beta(\text{Fe-R})=5,76\pm 0,10$; $\lg\beta(\text{Fe-R-DAM})=14,65\pm 0,26$. Разработан и применен новый высокоселективный спектрофотометрический метод определения железа(III) для определения его количества в вулканических горных породах.

Определение железа в обогащенных пищевых продуктах является обязательным для многих мировых регулирующих органов. Однако спектроскопические методы требуют больших инвестиций, что ограничивает их применимость, особенно в развивающихся странах. Поэтому альтернативой могут стать простые, жизнеспособные и аналитические методы с достаточной чувствительностью. В работах [39,40] был разработан чувствительный, простой и жизнеспособный метод спектрофотометрии для определения железа в пшеничной и кукурузной муке после процедуры экстракции по температуре помутнения (CPE). Сначала аналит образовывал комплексом с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (Br-PADAP) в присутствии поверхностно-активного вещества октилфеноксиполиэтоксигетанола (Triton X-114). Для оптимизации ЦПЭ оценивали переменные: pH среды, стехиометрию комплекса, концентрацию ПАВ и солей. Линейность аналитической холостой пробы была получена с использованием квадратного корня из поглощения (Abs) для корректировки остатков кривой. Точность была ниже 5%, а точность варьировалась от 97 до 101%. Пределы обнаружения и количественного определения составляли $0,004 \text{ мкг/мл}^{-1}$ и $0,01 \text{ мкгмл}^{-1}$ соответственно. Метод применен для исследования содержания железа в 14 марках фортифицированной муки. Концентрация железа варьировала от 0,435 до 3,62 мг/100 г и от 0,570 до 3,15 мг/100 г в пшеничной и кукурузной муке соответственно. Содержание железа во всех марках, исследованных в этой работе было примерно в 10 раз ниже значения, требуемого (ANVISA). Количество железа в обогащенных пищевых продуктах было удовлетворительно определено с помощью простого, чувствительного и недорогого спектрофотометрического метода.

Целью работы [41] было обосновать простой, точный и точный спектрофотометрический метод определения железа в железodefицитных препаратах, а именно Фероглобин В₁₂, Фероза-Ф и Фероза. Предлагаемый метод основан на реакции железа с роданидом аммония после влажного сбраживания исследуемых препаратов HNO₃ и H₂O₂. Исследовано влияние pH, температуры, времени выдержки и концентрации тиоцианата на определение железа в препаратах, содержащих железо. λ_{max} составляла 430 нм, а молярная абсорбционная способность $0,0399 \text{ л/моль см}^{-1}$. Линейная регрессия находилась в диапазоне 0,5–60 мкг/мл для содержания железа в гемоглобине. Установлено, что предел обнаружения и предел количественного определения составляют 0,040 и 0,122 мкг/мл для железа соответственно, а коэффициент корреляции линейной регрессии равен 0,998. Показатели восстановления варьировались от 99,63 до 100,20%. Этот простой и быстрый метод может быть использован для определения железа в железodefицитных препаратах в фармацевтических лабораториях.

В работе [41] авторы разработали и проверили относительно недорогие жидкостные спектрофотометрические методы для измерения железа (Fe) и меди (Cu), часто двух наиболее распространенных переходных металлов в мелких твердых частицах (PM_{2,5}). В этом методе Fe количественно определяют посредством образования светопоглощающего комплекса феррозин-Fe(II) (поглощение при 562 нм). Аналогичный колориметрический метод, который формирует комплекс батокупроин-Cu(I), поглощающий свет при 484 нм, был разработан и апробирован для измерения WS и общей Cu. Эти методы были применены к 24-часовым интегрированным пробам фильтров. На основе аэрозолей PM_{2,5}, концентрации

общего и водорастворимого Fe и Cu хорошо согласуются с измерениями масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (наклоны $1,0 \pm 0,1$, $r^2 > 0,89$)/

ЛИТЕРАТУРА

1. Garole D. Development of an Extractive Spectrophotometric Method for the Determination Fe (III) Using 4-methyl-2,3-pentanedione dioxime (H₂MPDDO) / D. Garole, Garole V.J. // De Pharma Chemica. – 2012. – Vol. 4, N 1. – pp. 282-287.

2. Nworie F. Extractive- Spectrophotometric Determination of Fe(II), Fe(III), Mn(II) and Cr(III) / F. Nworie, F. Nwabue, J. John // Biochar Modification Efficiency. – 2015. – 135-139.

3. Kassem A. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction / A. Kassem, A. Amin // Food Chemistry. – 2013. – Vol. 141, N 3. – pp. 1941-1946.

4. Ahmed J. A simple spectrophotometric method for the determination of iron(II) aqueous solutions / J. Ahmed, U. Roy // Turk. J. Chem. – 2009. – Vol. 33. – pp. 709-726.

5. Kuliyeв K.A. Development of Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Iron(III) with Dimercaptophenole and Heterocyclic Diamines / K.A. Kuliyeв, N.A. Verdizade, Sh. A. Mamedova // J. Chem. Soc. Pak. – 2019. – Vol. 41, N 6. – pp. 993-1003.

6. Makhijani R. Extractive Spectrophotometric Method for Determination of Iron (II) using Ligand 2-(((Z)-4-Hydroxy-3-Methoxy-5-((E)-Thiazol-5-Yldiazenyl)Benzyldiene)Amino) Benzoic Acid As an Analytical Reagent // International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology. – 2021- Vol. 7, N 2. – pp. 752-758.

7. Mandhare V. Development of extractive spectrophotometric method for the determination of iron (III) with Schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino) methyl]-4-nitrophenol / V. Mandhare, V. Barhate // International Journal of Current Pharmaceutical Research. – 2016. – Vol. 8, N 4. – pp. 89-91.

8. Totan M. Quantitative Spectrophotometric Determinations of Fe³⁺ in Iron Polymaltose Solution / M. Totan, E. Antonescu, F. Gugor // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. – 2018. – N 3. – pp. 268-273.

9. Verdizade, N.A. Extractive spectrophotometric determination of iron (III) with 5-(P-hydroxybenzyldiene)-thiazolidinedione-2,4 / N.A. Verdizade, Kuliyeв K.A., Aliyeva K.R. // Journal of Applied Sciences. – 2016. – Vol. 2, N 12. – pp. 18-27.

10. Kuliyeв K.A. Extractive spectrophotometric determination of Iron(III) using 2, 6-dithiol-4-methylphenol and aminophenols / K.A. Kuliyeв, S.E. Plotnikova, E.M. Gorbunova // Journal of Advanced Applied Scientific Research. – 2017. – Vol. 1, N 10. – pp. 42-49.

11. Sarma L.S. Sensitive extractive spectrophotometric determination of iron(III) with pyridoxal-4-phenyl-3-thiosemicarbazone / L.S. Sarma, G. Ramesh, C.J. Kumar, A.V. Reddy // J. Indian Chem. Soc. – 2000. – Vol. 77. – pp. 405-406.

12. Bazmandegan A. Spectrophotometric determination of iron species using ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction / A. Bazmandegan, A. Shabani, S. Dadfarnia, M. Saeidi // Turkish Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 30. – pp. 1059-1068.

13. Patil, S.K. Solvent extraction and spectrophotometric determination of Fe(III) by using 5-bromo salicylidene-2-aminothiophenol (BSATP) as an analytical reagent / s.k. Patil, S.W. Kulkarni, S-P. Janwadkar // International Journal of ChemTech Reseaqrch. – 2017. – Vol. 10, N 6. – pp. 311-314.

14. Bhavna V. Mohite. Iron Determination - A Review of Analytical Methods.// Asian J. Research Chem. – 2011. – Vol. 4, N 3. – pp. 348-361.

15. Ombaka O. Spectrophotometric Determination of Iron(III) by New Analytical Reagents Derived from Coupling Arylhydroxylamine and Aryldiazonium Salt / O. Ombaka, J-M. Gichumbi // Asian Journal of Chemistry. – 2012. – Vol. 24, N 4. – pp. 1483-1488.

16. Adebayo B. Spectrophotometric determination of iron (III) in tap water using 8-hydroxyquinoline as a chromogenic reagent / B. Adebayo, S. Ayejuyo, H. Okoro, B. Ximba // African Journal of Biotechnology. – 2011. – Vol. 10, N 71. – pp. 16051-16057.

17. Silva S. A green analytical procedure for determination of copper and iron in plant materials after cloud point extraction / S. Silva, Fabio O. R. Rocha // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 21, N 2. – pp. 162-167.
18. Devi A. Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoic hydrazone / A. Devi, V. Reddy // *International Journal of Analytical Chemistry.* – 2012. – N 3. – pp. 235-239.
19. Sonawane R. Development of Method for Extractive Spectrophotometric Determination of Fe(III) with 2-Hydroxy-1-Naphthalene Carboxaldehyde Phenyl Hydrazone as an Analytical Reagent / R. Sonawane, R. Lokhande, U. Chavan // *International Letters in Chemistry.* – 2013. – Vol. 14. – pp. 7-12.
20. Yamini Y. Solid-Phase Extraction, Separation, and Visible Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Iron in Water Samples / Y. Yamini, N. Amiri // *Journal of AOAC International.* – 2001. – Vol. 84, N 3. – pp. 713-718.
21. Yadav D. Solvent-extraction coupled with spectrophotometry for determination of iron in tablet, ore and alloy / D. Yadav, S. Arts, V. Apte // *International Journal of Multidisciplinary Educational Research.* – 2019. – Vol. 8, N 8. – pp. 12-19.
22. Kamble G. Synergistic liquid-liquid extractive spectrophotometric determination of gold(III) using 1-(2',4'-dinitro aminophenyl)-4,4,6-trimethyl-1,4-dihydropyrimidine-2-thiol / G. Kamble, Kolekar S., Mansing H., A. Anuse // *Talanta.* – 2010. – Vol. 81, N 3. – pp. 1088-1095.
23. Gupta K. Development of Extractive Spectrophotometric Determination of Copper (II) using N-(o-hydroxy benzylidene) pyridine-2-amine (NOHBPA) / K. Gupta, V. Barhate // *J. Chem. Pharm. Research.* – 2011. – Vol 3, N 6. – pp. 159-165.
24. Reddy D. Development of a Highly Sensitive Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Nickel(II) from Environmental Matrices Using 2-Acetylpyridine-4-methyl-3-thiosemicarbazone / D. Reddy, K. Vasudeva, R. Berhanu // *American Journal of Analytical Chemistry.* – 2012. – Vol. 3, N 11. – pp. 1-8.
25. Sneha N. Extractive spectrophotometric determination of five selected drugs by ion-pair complex formation with bromothymol blue in pure form and pharmaceutical preparations / N. Sneha, S. Jalvik, S. Priyanka, M. Sanyal // *Cogent Chemistry.* – 2015. – Vol. 1, N 1. – pp. 1075-1078.
26. Shaikh A. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, A new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper (II) in Pharmaceutical and alloy samples / A. Shaikh, U. Barache, M. Anuse, S. Gaikwad // *South African Journal of Chemistry.* – 2016. – Vol. 69. – pp. 342-347.
27. Agnihotri N. Extractive Spectrophotometric Determination of Niobium (V) Using 3-Hydroxy-2-(4'-Methoxyphenyl)-4-Oxo-4H-1-Benzopyran as a Complexing Agent / N. Agnihotri, A. Rajesh // *Open Analytical Chemistry Journal.* – 2012. – Vol. 6. – pp. 39-44.
28. Sonawane, R. Development of method for extractive spectrophotometric determination of Fe (II) with of 2-[2-(4-chloro benzothiazole) imino]-5- nitro phenol as an analytical reagent / R. Sonawane, A. Singh // *World Journal of Pharmaceutical Sciences.* – 2015. – Vol. 3, N 12. – pp. 2292-2297.
29. Jankiewicz B. Spectrophotometric determination of iron (II) in the soil of selected allotment gardens in Łódź / B. Jankiewicz, B. Ptaszynski, A. Turek // *Pol. J. Environ. Stud.* – 2002. – Vol. 11, N 6. – pp. 745-749.
30. Sharma, P. Extractive Spectrophotometric Determination of Iron(III) with N -Hydroxy-N-p-chlorophenyl-N' -(2-methyl-1-phenyl-1-p- -Toluamidine Hydrochloride in the Presence of Thiocyanate / P. Sharma, R. Mishra // *Croatia Chemica Acta.* – 1980. – Vol. 53, N 1. – pp. 87-91.
31. Takaoka T. Extractive-spectrophotometric determination of trace iron(II) with di-2-pyridylmethanone 2-(5-nitro)pyridylhydrazone / T. Takaoka, T. Taya, M. Otomo // *Talanta.* – 1992. – Vol. 39, N 1. – pp. 77-80.

32. Yamaguchi S. Extraction spectrophotometric determination of iron(III) with 2-hydroxy-1-naphthaldehyde oxime / S. Yamaguchi, K. Uesugi // *Analyst.* – 1984. – Vol. 109, N 11. – pp. 1393-1395.
33. Arya S. Extractive spectrophotometric determination of iron using 3-hydroxy-2-(2-thienyl) -4H chromen-4-one / S. Arya, M. Prakash, J. Preeti // NISCAIR-CSIR, India. – 2000. – Vol. 39A, N 5. – pp. 552-553.
34. Mishchenko V.T. Extraction spectrophotometric determination of iron purity in rare earth oxides of high purity / V.T. Mishchenko, L.A. Ovchar // *Zavodskaya laboratoriya.* – 1977. – Vol. 43, N 11. – pp. 1310-1311.
35. Yoshio S. The Extraction Spectrophotometric Determination of Iron(III) with Eriochrome Cyanine R and Tridodecylethylammonium Bromide // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*- 1975. – Vol. 48, N 10. – pp. 2793-2796.
36. Wade M. Column Extraction-Spectrophotometric Determination of Iron. / M. Wade, S. Yamamura // *Anal. Chem.* – 1964. – Vol. 36, N 9. –pp. 1861-1862.
37. Morales A. Extraction-spectrophotometric determination of iron as the ternary tris(1,10-phenanthroline)-iron(II)-picrate complex / A. Morales, T. Ines // *Analyst.* – 1985. – Vol. 110. – pp. 231-237.
38. Abiyeva A.Y. Spectrophotometric determination of iron (III) with 3-((2-hydroxyphenyl)diasenyl)pentadione-2,4 and diantipyrulmethane / A.Y. Abiyeva, F.V. Kuliyeva, Kh. J. Nagiyev, A.Q. Babayev // *Az. Chem. Journal.* – 2019- N 2. – pp. 40-43.
39. Elgailani, I. Determination of Iron Content in Iron Deficiency Drugs by UV-Visible Spectrophotometer / I. Elgaitani, H. Alamarly // *Orbital – The Electronic Journal of Chemistry.* – 2017. – Vol. 9, N 3. – pp. 151-156.
40. Oliveira-Silva A-F. Development of spectrophotometric method for iron determination in fortified wheat and maize flours / W. Castro, F. Andrade// *Food Chem.* – 2018. – Vol. 242, N 1. – pp. 205-210.
41. Yang, Y.A Method for Liquid Spectrophotometric Measurement of Various Forms of Iron and Copper in Ambient Aerosols / Yang Y., G. Dong, R. Weber // *Reports of Georgia Institute of Technology.* – 2021. – N 3. – pp. 72-76.

*Джафаров И.А., докторант
лаборатории «Исследование антимикробных
свойств и биоповреждений»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

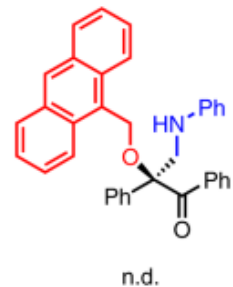
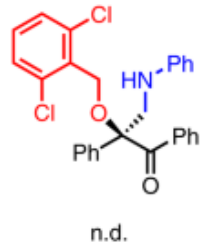
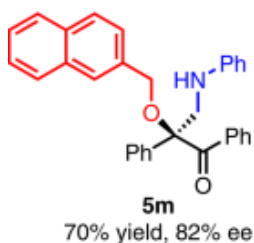
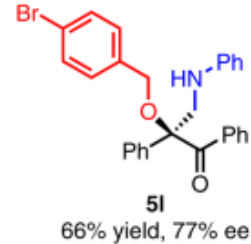
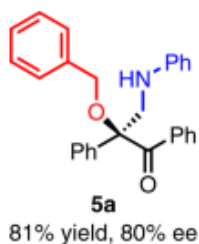
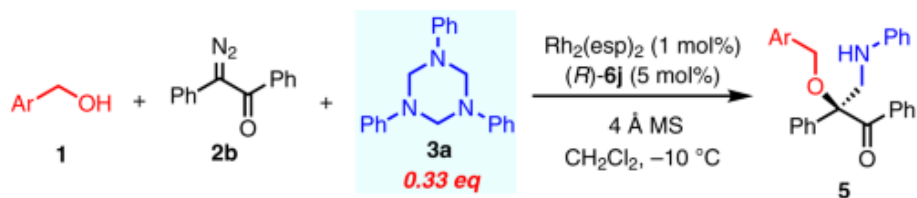
ПРИМЕНЕНИЕ СПИРТОВЫХ КОМПОНЕНТОВ В РЕАКЦИЯХ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ

Аннотация. В представленной статье описано применение спиртов и их производных в качестве компонентов реакции аминометилирования. Показаны факторы. Оказывающие влияние на выход и энантиоселективность синтезированных аддуктов. Рассмотрены основные направления применения полученных оснований Манниха. Показаны перспективы использования спиртов и их производных в реакциях аминометилирования.

Ключевые слова: гидроксильная группа, реакция Манниха, трехкомпонентная реакция, аминометилирование, энантиоселективность

Известно, что реакция Манниха представляет собой реакцию аминометилирования енолизирующихся карбонильных соединений с образованием 2-аминокарбонильных соединений, называемых основаниями Манниха. В своем классическом варианте в этой трехкомпонентной реакции использовали кетоны (реже альдегиды), формальдегид (бензальдегид) и вторичные амины. В настоящее время реакция Манниха используется для аминометилирования не только карбонильных соединений, но и различных С-нуклеофилов - алифатических нитросоединений, ацетиленов, α -алкилпиридинов, фенолов, электронизбыточных гетероциклических соединений. Перспективным оказалось использование в качестве одного из компонентов реакции Манниха различных спиртов, фенолов, а также соединений, содержащих гидроксильную группу, способную участвовать в реакции аминометилирования. В этой работе показаны результаты исследований в области применения спиртовых компонентов в реакции аминометилирования, а также показаны основные области их применения.

Энантиоселективное α - аминометилирование карбонильных соединений представляет собой мощный метод введения аминометильных групп в простые органические молекулы. Однако современные стратегии полагаются на основанную на нуклеофилах энантиоселективную активацию только с изначально активированными субстратами, а энантиоселективный метод, основанный на активации генерируемых *in situ* нестабильных формдиминов, остается труднодостижимым, вероятно, из-за их нестабильной природы и отсутствия стерической среды для эффективного стереоконтроля. В работе [1] на основе кооперативного катализа родий/хиральная фосфорная кислота, авторы достигли энантиоселективной трехкомпонентной реакции α -диазокетонов со спиртами и 1,3,5-триазидами. Было предложено, что двойная водородная связь между хиральным катализатором на основе фосфорной кислоты и двумя различными активными промежуточными продуктами имеет решающее значение для эффективного электрофильного энантиоконтроля. Показано, что ряд хиральных β -амино- α -гидрокси-кетонов, включая производные простых алифатических спиртов, аллилового спирта, пропаргилового спирта, сложных природных спиртов и воды, может быть получен с высокой эффективностью и энантиоселективностью. Реакция протекает по следующей схеме:

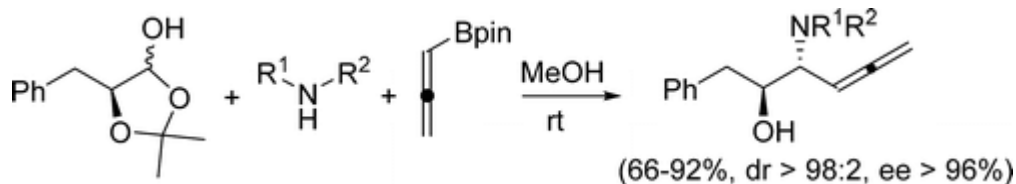


Сообщается [2], что тандемная реакция изомеризации-Манниха октен-3-ола и бензилиден-N-сульфолимина дает соответствующие β -аминокетоны с хорошими выходами. Диастереоселективное восстановление с последующим снятием защиты с первичного амина дает ожидаемые производные 1-амино-2-метил-1-фенилоктан-3-ола с превосходными выходами и в диастеремерно чистых формах.

Серия первичных аминокислот, полученные из полистирола в присутствии органокализаторов была испытана в *анти*-селективной реакции Манниха. Производное треонина с иммобилизованным полистиролом показало лучшие характеристики в трехкомпонентных (гидроксиацетон, анилина и альдегиды) реакциях Манниха для получения *анти*- β -амино- α -гидроксикарбонильных соединений (до 95% ee). Высокая активность катализатора позволила реализовать его в непрерывном потоке. В этом режиме работы треониновый катализатор на носителе дает аддукты *анти*-Манниха с обычно более высокой диастерео- и энантиоселективностью [3].

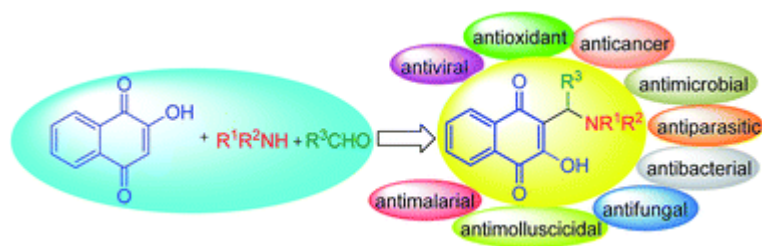


Описано первое исследование бороно-маннихских реакций пинакола алленилбороната [4]. Реакции салицилальдегида, первичных и вторичных аминов очень региоселективны и дают продукты гомопротаргиламина и α -аллениламина соответственно. Напротив, гликоальдегид и хиральные α -гидроксиальдегиды дают продукты исключительно анти- β -амино- β -алленилового спирта, независимо от природы аминного компонента. Эти реакции являются высоко регио- и диастереоселективными и могут быть использованы с использованием энантиомерно обогащенного α -гидроксиальдегида без обнаруживаемой рацемизации.

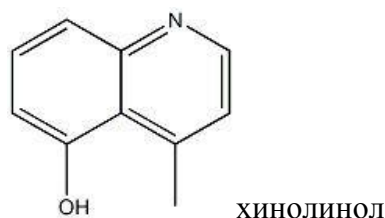


Хиральные аминспирты являются ценными строительными блоками в синтезе лекарств, природных продуктов и хиральных лигандов, используемых в энантиоселективном катализе [5]. Реакция Петасиса бороно-Манниха – это многокомпонентная реакция конденсации альдегидов, аминов и бороновых кислот с образованием хиральных аминов. В этой работе описывается практическая, легко масштабируемая, энантиоселективная реакция Петасиса бороно-Манниха гликолевого альдегида с первичными или вторичными аминами и боронатами, катализируемая катализаторами на основе BINOL, с получением хиральных 1,2-аминоспиртов с высокими выходами и энантиоселективностью. Реакции проводят при комнатной температуре в этаноле или трифтортолуоле с использованием коммерчески доступных реагентов и усиливают привлекательную особенность многокомпонентной реакции; возможность использования аминов и боронатов, обладающих широким спектром структурных и электронных свойств. Вычислительное моделирование диастереомерных переходных состояний с использованием вычислений DFT выявило нетрадиционное взаимодействие $\text{CH}\dots\text{O}$ как ключевую особенность, которая избирательно стабилизирует переходное состояние, ведущее к основному энантиомеру. Энантиоселективная каталитическая реакция является примером действительно практической многокомпонентной конденсации с получением 1,2-аминоспиртов в высокоэнантиобогащенной форме.

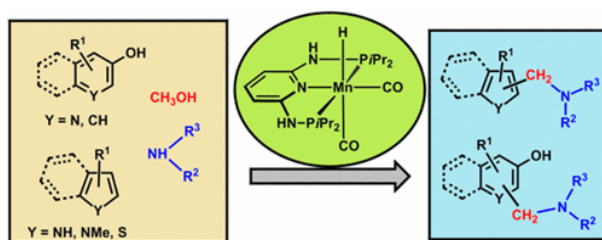
Лавсон (2-гидрокси-нафталин-1,4-дион) – это натуральный продукт, который проявляет значительную биологическую активность. Основания Манниха, полученные из лавсона, составляют интересный класс нафтохинонов, и/или их комплексы с металлами продемонстрировали ряд важных биологических свойств. Таким образом, целью настоящего обзора являлось документирование публикаций, касающихся синтеза аминометилнафтохиноновых оснований Манниха из лаусона, альдегидов и аминов и их комплексов с металлами в различных условиях, а также исследование их применения [6].



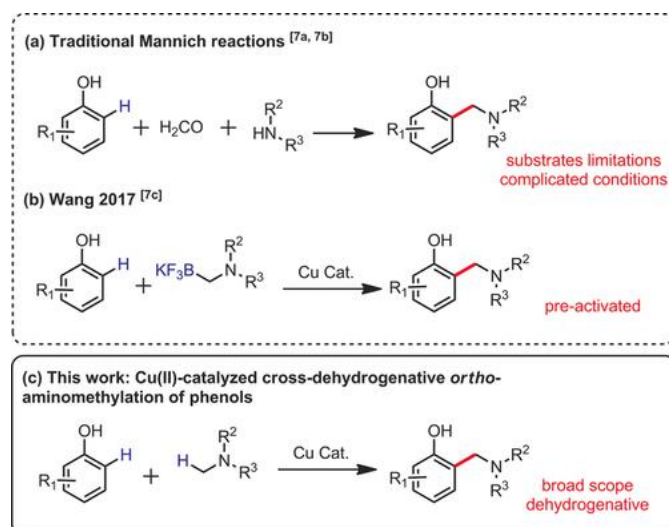
Сообщается, что особым случаем является трехкомпонентная модифицированная реакция Манниха, в которой формальдегид заменяется ароматическим альдегидом, вторичный амин - аммиаком, а также участвует обогащенное электронами ароматическое соединение, содержащее гидроксигруппу, таким как 1- или 2-нафтол, хинолинол или изохинолинол [7]. Исходя из этого, ее можно интерпретировать как формальную реакцию Манниха. На основе аммиака, бензальдегида и 2-нафтола в этой реакции, 100 лет назад Марио Бетти сообщил о прямом синтезе 1,3-дифенилнафтоксазина в метаноле. Кислотный гидролиз полученного кольцевого соединения привел к 1-аминобензил-2-нафтолу. Продукт аминафтаол стал известен в литературе как основание Бетти, а предложенный метод - как реакция Бетти.



Исследование [8] представляет собой первый пример катализируемого марганцем экологически безопасного, практического трехкомпонентного аминотетирования активированных ароматических соединений, включая нафтолы, фенолы, пиридины, индолы, карбазолы и тиофены в сочетании с аминами и MeOH в качестве источника C₁. Эти реакции протекают с высокой атомной эффективностью через последовательность стадий дегидрирования и конденсации, которые приводят к селективному образованию связей C-C и C-N, тем самым высвобождая водород и воду. Четко выраженный клещевой комплекс с гидридом Mn (I) PNP, недавно разработанный, очень эффективно катализирует этот процесс. Всего было синтезировано 28 различных аминотетированных продуктов, и их выходы достигли 91%.

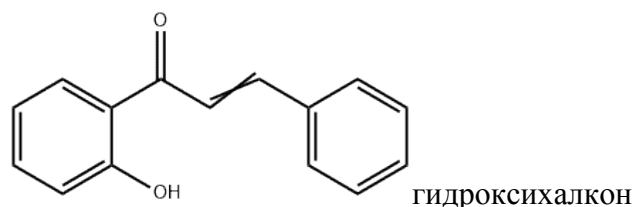


Используя метанол в качестве устойчивого источника C₁, было разработано катализируемое кобальтом α-метоксиметилирование и α-аминотетирование кетонов. [9]. При использовании дешевого CoCl₂·6H₂O в качестве катализатора и ТВНР в качестве окислителя продукты метоксиметилирования были получены за короткое время реакции с выходом до 91%. Основываясь на наблюдаемой обратимости метокси-аддукта к енону, α-аминотетирование кетонов затем достигалось с помощью последовательности метилирования/аза-Михаэля в одном реакторе. Кроме того, был обнаружен простой способ превратить α-метоксиметилкетоны в α-аминотетилкетоны.

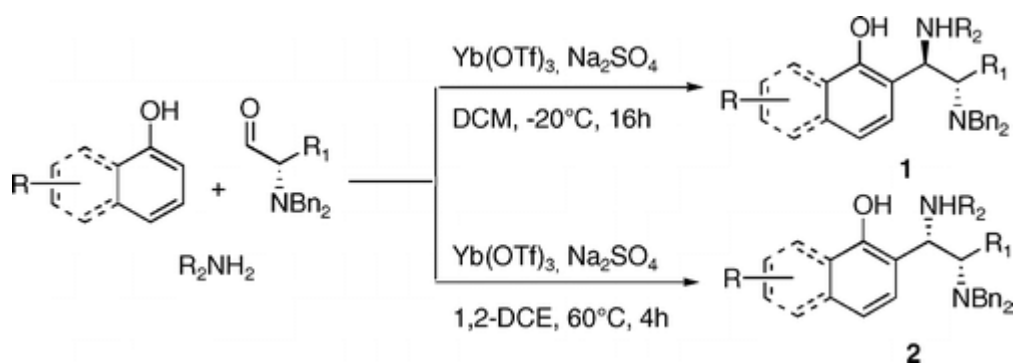


Ряд метилпиперидинилфенолов, метилфенилморфолинилфенолов и метилтиофенилморфолинилфенолов был синтезирован в однореакторном превращении по реакциям Манниха с использованием инфракрасного излучения в условиях отсутствия растворителя. Химическая структура соединений подтверждена данными спектроскопии ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и МС [14].

Сообщается что 4'-гидроксиалконы обладают несколькими полезными биологическими эффектами [15]. Исследования показывают, что эти соединения демонстрируют повышенную биологическую активность производных оснований Манниха исходных 4'-гидроксиалконов. Биоактивность халконов и родственных α , β -ненасыщенных кетонов часто связана с их реакционной способностью с клеточными тиолами, такими как GSH. Для сравнения реакционной способности GSH были синтезированы и прореагировали два бисоснования Манниха двух 4'-гидроксиалконов:

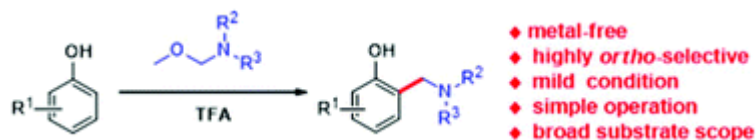


Разработан диастереоселективный трехкомпонентный синтез хиральных *o*-1,2-диаминоалкилфенолов из электронно-богатого фенола, амина и хирального α -*N,N*-добензиламиноальдегида. Диастереоселективность этой фенольной реакции Манниха зависит от температуры, и либо *анти* или *син* диастереомер может быть получен путем регулирования условий реакции. Низкая температура реакции (-20°C) способствует образованию *анти* аддукта **1**, тогда как более высокой температуре (60°C), при прочих равных условиях производит главным образом *син*-изомер [16].



В работе [17] найдены конкурентные маршруты трехкомпонентной циклизации полифторалкил-3-оксоэфиров, метилкетонов с 3-аминоспиртами. Показано, что реакции с 3-аминопропанолом в 1,4-диоксане преимущественно приводят к гексагидропиридо [2,1-b] [1,3]-оксазин-6-онам, а в этаноле – к 3-гидроксипропиламиноциклогексенонам. Напротив, циклизация с 2-аминоэтанолом и его аналогами, независимо от условий реакции, дает гексагидрооксазоло[3,2-a]пиридин-5-оны в качестве основных продуктов. Транс- и цис-диастереомерная структура гетероциклов была установлена с помощью рентгеновской спектроскопии и спектроскопии ЯМР. Предложен механизм конкурентных превращений полифторалкил-3-оксоэфиров, метилкетонов с 3-аминоспиртами.

Авторы работы [18] разработали катализируемую кислотой Бренстеда высоко орто-селективную функционализацию свободных фенолов с помощью легко доступных N,O-ацеталей в мягких условиях, образуя различные соответствующие аминотетилированные фенольные продукты с выходами от умеренных до превосходных. Отличительные особенности этого преобразования включают мягкие условия, хороший объем субстрата, отличную орто-селективность, высокую эффективность и простоту дальнейшего преобразования.



ЛИТЕРАТУРА

- Jiuwei C. Enantioselective three-component aminomethylation of α -diazo ketones with alcohols and 1,3,5-triazines / C.Jiuwei, L. Niu, J.Shikun, X. Dong // Nature Communications. – 2020. – Vol. 11. – pp. 1511-1519.
- Hai C. Tandem Isomerization-Mannich Reactions from Allylic Alcohols and their Use for the Preparation of Four Diastereoisomers of 1-Amino-2-Methyl-1-Phenyl-octan-3-ol / C. Hai, T. Roisnel, R. Gree // Letters in Organic Chemistry. – 2009. – Vol. 6. – N 6. – pp. 507-510.
- Ayats C. Continuous Flow Enantioselective Three-Component *anti*-Mannich Reactions Catalyzed by a Polymer-Supported Threonine Derivative / C. Ayats, A. Henseler, E. Dibello, M. Pericas // ACS Catalysis. – 2014. – Vol. 4, N 9. – pp 3027-3033.
- Thaima T. Regioselective and Diastereoselective Borono-Mannich Reactions with Pinacol Allenylboronate / T. Thaima, S. Pyne // Org. Lett. – 2015. – Vol. 17, N 4. – pp. 778-781.
- Kavouris J. Chiral Amino Alcohols via Catalytic Enantioselective Petasis Borono-Mannich Reactions / J. Kavouris, V. Wambua, R. Dernerzhan, P. Moquist // Catalysis. – 2020. – N 1. – pp. 1-17.
- Olyael A. Mannich bases derived from lawsone and their metal complexes: synthetic strategies and biological properties / A. Olyael, M. Sadehpour, M. Khalaj // RSC Advances. – 2020. – Vol. 10, N 51. – pp. 30265-20281.
- Szatm I. Syntheses, transformations and applications of aminonaphthol derivatives prepared via modified Mannich reactions / I. Szatm, F.Filop // Tetrahedron. – 2011. – Vol. 69. – pp. 1255-1278.
- Mastalir M. Manganese-Catalyzed Aminomethylation of Aromatic Compounds with Methanol as a Sustainable C1 Building Block / M. Mastalir, E. Pitternauer, G. Allmaier, K. Kirchner // J. Amer. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 139, N 26. – pp. 8812-8815.
- Yang J. Cobalt-Catalyzed α -Methoxymethylation and Aminomethylation of Ketones with Methanol as a C1 Source / J. Yang, C. Shuwen, Z. Hongyan, C. Wu // Org. Lett. – 2018. – Vol. 20, N 21. – pp. 6774-6779.
- Lubben M. A New Method for the Synthesis of Nonsymmetric Dinucleating Ligands by Aminomethylation of Phenols and Salicylaldehydes // M. Lubben, B. Feringa // J. Org. Chem. – 1994. – Vol. 59. – pp. 2227-2233.

11. Sharghi H. Reaction on a solid surface – A simple, economical, and efficient Mannich reaction of azacrown ethers over graphite / h. Sharghi, R. Khalifeh // Canadian Journal of Chemistry. – 2011. – Vol. 86, N 5. – pp. 426-434.
12. Omura Y. Regioselective Mannich reaction of phenolic compounds and its application to the synthesis of new chitosan derivatives / Y. Omura, Taruno Y., I. Yasuhiro, M. Monimoto // Tetrahedron Letters. – 2001. – Vol. 42, N 41. – pp. 7273-7275.
13. Conguin M. Cu-Catalyzed Cross-Dehydrogenative *ortho*-Aminomethylation of Phenols / M. Conguin, F. Patureau // Angewandte Chemie International Edition. – 2018. – Vol. 57, N 36. – pp. 11807-11811.
14. Velazquez A. A novel one pot, solvent-free Mannich synthesis of methylpiperidinyl phenols, methylphenylmorpholinyl phenols and methylthiophenylmorpholinyl phenols using infrared light irradiation / A. Velazquez, L. Torres, G. Diaz, A. Ramirez // ARKIVOC. – 2006. – N 2. – pp. 150-161.
15. Bernarders A. Study of Reactions of Two Mannich Bases Derived of 4'-Hydroxychalcones with Glutathione by RP-TLC, RP-HPLC and RP-HPLC-ESI-MS Analysis / A. Bernarders, C. Perez, P. Peries // J. Braz. Chem. Soc. – 2017. – Vol. 28, N 6. – pp. 346-352.
16. Rondot C. Synthesis of Chiral Vicinal Diamines by Highly Diastereoselective Three-Component Phenolic Mannich Reaction: Temperature-Dependent Stereodivergency / c. Rondot, Z. Jieping // Org. Lett. – 2005. – Vol. 7, N 8. – pp. 1641-1644.
17. Saloutin V. Competitive ways for three-component cyclization of polyfluoroalkyl-3-oxo esters, methyl ketones and amino alcohols / V. Saloutin, M. Garyaeva, S. Kushch, O. Khudina // Pure and Applied Chemistry.- 2019. – Vol. 92, N 8. – pp. 612-724.
18. Tang Z. Brønsted acid catalysed chemo- and *ortho*-selective aminomethylation of phenol / Z. Tang, L. Dongdong, Y. Yidi, D. Peng // Organic and Biomolecular Chemistry.- 2021. – Vol. 19, N 26. – pp. 577-5781.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ИСТОРИЧЕСКИМИ ОПЫТАМИ ПО ФИЗИКЕ

Аннотация. В статье представлены некоторые проблемные вопросы, которые возникают при изучении исторических опытов по физике. Большинство этих вопросов связано с недостаточностью знаний по этим опытам. В описаниях опытов, имеющих в литературе, чаще всего, даны краткие сведения. О некоторых факторах, повлиявших на ход эксперимента или параметрах установок, не говорят и сами авторы в своих публикациях. В работе приведены некоторые пути решения указанных проблем на примере опытов Георга Ома по установлению основного закона постоянного тока.

Ключевые слова: исторические опыты по физике, опыты Ома

Проблема историзма в обучении физике всегда была актуальна. В физической науке принцип историзма рассматривается как историко-методологический подход к исследованию объектов и явлений природы, позволяющий установить закономерности становления физики как науки.

В методике преподавания физики вопросам использования сведений по истории физики посвящены работы следующих ученых: Г.М. Голина, А.С. Еноховича, Л.Я. Зориной, О.Ф. Кабардина, Ю.А. Коварского, П.С. Кудрявцева, В.И. Лебедева, В.Н. Мощанского, Е.В. Савеловой, И.И. Соколова, Б.И. Спасского, И.К. Турышева, А.В. Усовой, С.Р. Филоновича, М.Г. Ярошевского и др. Большинство из них рассматривают сведения из истории развития науки и техники как средство развития познавательного интереса учащихся.

Анализ литературы по использованию исторического материала в преподавании физики показывает, что большинство методистов-физиков признают эффективность использования исторического материала для повышения научного уровня преподавания физики, формирования мировоззрения и познавательного интереса учащихся и творческой активности. Частью этого материала являются исторические опыты.

Опыты, внесшие большой вклад при изучении некоторых явлений, оказавших влияние на развитие целой области физической науки, принято называть *историческими*. К таким опытам относятся опыты Георга Ома по установлению основного закона постоянных токов, опыты Фарадея по открытию электромагнитной индукции, опыты Физо, Фуко и Майкельсона по измерению скорости света, опыты Герца по обнаружению электромагнитных волн и изучению их свойств и многие другие. При изучении этих опытов, изложении их в литературе, обычно рассматривают только основные характеристики установок, условий проведения. Интересуют только те факторы, которые позволили достичь цели исследования, сделать открытие и т.д. При этом «за бортом» могут остаться моменты, параметры и условия, которые имели важное значение при проведении этих опытов. Рассмотрим, для примера, опыты Ома, в которых можно выявить новые интересные детали или поставить новые вопросы.

Опыты были проведены немецким ученым Георгом Симоном Омом в 1826 году. Как же получилось так, что основной закон постоянного тока мы называем законом Ома? Ом первым догадался, что для установления такого закона требуется источник постоянного тока. Причем такого постоянного, что ЭДС (здесь и далее, электродвижущая сила) его не изменялась в ходе проведения опытов. А ЭДС гальванических элементов того времени заметно быстро уменьшалась, как только замыкали внешнюю цепь. Объяснялось это тем, что

экспериментаторы, как правило, замыкали толстым (около 2 мм) проволокой из меди или другого металла. Фактически, устраивали короткое замыкание. В 1822 г. И. Зеебек провел опыты, важным следствием которых стало открытие термоэлектричества и, соответственно, термоэлемента. Ом узнал об этих опытах одним из первых и получил тот самый источник постоянного тока, который был нужен для его дальнейших опытов. Оставалось только поддерживать постоянной разность температур на контактах двух разнородных металлов. Омом была использована термопара висмут-медь. Эта пара обладала относительно большой разностью потенциалов на концах. При разности температур 100°C ЭДС пары висмут-константан составляет не менее 7 мВ. Понятия сопротивления еще не было. В закон Ома вошла длина проводника внешней цепи и длина проводящей части термоэлемента. Понятно, что от этих длин и зависели сопротивления внешней цепи и самого источника (внутреннее сопротивление).

В различных источниках, описывающих опыты Ома [1], [2], приводятся соответствующие размеры, и мы можем рассчитать, как сопротивление термоэлемента (1,8 мОм), так и сопротивления проводников (проводники от №1 до №8). В основных опытах Ом применял медные проволоки диаметром в $7/8$ линии (около 1,8 мм), длиной от 2 дюймов до 130 дюймов (от 5 см до 325 см). Таким образом сопротивления проволок от 0,28 мОм до 18,4 мОм. Заметим, что сопротивление проволоки №4 близко сопротивлению термоэлемента. Это означает, что для проводника №4 полезная мощность должна была быть максимальной. Ясно, что эта мощность выделялась в виде тепла. Так как проводники нагревались в ходе опыта кипящей водой (в идеальном случае, температура от одного конца к другому должна была уменьшиться от 100°C до 0°C), то Ом просто не заметил нагревания проводников током. Хотя, в некоторых местах своей работы он отмечает необъяснимые изменения действия проводника на магнитную стрелку, говоря по-современному, на изменения силы тока. Понятия «сила тока» в то время, также отсутствовало. Силу тока в законе Ома заменял угол кручения нити.

Здесь стоит отметить, что речь идет именно об угле кручения нити, а не угле поворота стрелки. Для студентов может показаться, что это должно быть одно и то же. Ведь стрелка поворачиваясь на некоторый угол, на такой же угол закрутит нить подвеса. Однако, это неверное рассуждение. Представим себе, что стрелка повернулась на некоторый угол и остановилась. Что остановило стрелку? Во-первых, сила упругости, возникающая при кручении нити. Но есть и второе условие: при повороте стрелки сила магнитного действия тока уменьшается. Как же измерить эту силу в тот момент, когда стрелка стояла параллельно проволоке (и сила была максимальной)? Для измерения этой силы закручивают нить в обратном направлении, добиваясь того, чтобы стрелка снова вернулась в первоначальное положение. Так поступали до Ома Шарль Кулон (1785 г.) и Генри Кавендиш (1797-1798 гг.). Важно здесь понять, что нить придется крутить на больший угол, чем угол поворота стрелки. Иногда приходилось крутить на 300 и более градусов. Угол же поворота стрелки не может превысить 90° . Какова же была сила тока в привычных для нас единицах. Расчеты показывают, что для проводника №1 она была максимальной и равна приблизительно 3,4 А. Неожиданно большой ток, если помнить, что источником является «маломощная» термопара. Объяснение простое – все сопротивления в цепи очень малые. Вот почему Ому пришлось брать очень толстые пластины для термопары и других частей цепи.

Ом очень тщательно и многократно повторял свои эксперименты, желая добиться наилучших результатов, постоянства значений. Однако, полностью избавиться от разброса значений ему не удалось. Ом связал различия в измерениях с погодными условиями. Действительно, при изменении температуры окружающей среды и изменении атмосферного давления (рядом с установкой Ом располагал барометр) температуры кипения воды и таяния льда могли несколько измениться. Но расчеты показывают, что изменения температуры, даже в 1°C , заметно не повлияет на ЭДС термопары. Следовательно, причины изменений результатов опыта были иные. На концах висмутовой пластины должны поддерживаться температуры в 100°C и 0°C . При условии, что висмутовая пластина была очень короткой

(16,5 см), то добиться этого было очень сложно. Для улучшения теплоотдачи можно было или увеличить длину пластины (это привело бы к увеличению сопротивления и уменьшению силы тока), или поставить радиатор посередине пластины. Никакого радиатора в установке Ома не было. Радиатор можно было сделать так, чтобы не было неконтролируемых изменений температуры. Например, прикрепить толстую медную пластину, опущенную в сосуд с водой. Температуру воды в сосуде контролировать термометром. Надо заметить, что висмут не совсем хороший материал для термопары. Его свойства (термоэлектрические) сильно зависят от способов обработки, а также от температуры. Уже после Ома, в конце 19 века, был получен сплав *константан*, обладающий постоянством электрических свойств в широком диапазоне температур. Константан уступает висмуту по термоЭДС (4,1 мВ на 100° в паре с медью), но незначительно.

Мы рассмотрели только некоторые проблемные вопросы, возникающие при детальном знакомстве с историческими опытами по физике. Возможно, эти вопросы покажутся несущественными для изучения того или иного явления. Но иногда в мелочи может скрываться одно из главных условий, без соблюдения которого опыт просто был невозможен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хрестоматия по физике [Текст]: Учебное пособие для учащихся 8-10-х классов средней школы / Составители: А. С. Енохович и др.; Редактор Б. И. Спасский. – Москва: Просвещение, 1982. – 223 с.
2. Липсон Г. Великие эксперименты в физике / Г. Липсон; ред. В.И. Рыдника. – М.: Мир, 1972. – 215 с.

Исмайлова С.В., науч. сотр.
лаборатории «Исследование антимикробных
свойств и биоповреждений»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ МЕНТОЛСОДЕРЖАЩИХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Аннотация. В представленной статье показаны результаты исследований в области получения ментолсодержащих ионных жидкостей и применения их в органической химии. Показаны основные области их использования, а также отмечена перспектива дальнейших разработок для синтеза ментолсодержащих ионных жидкостей.

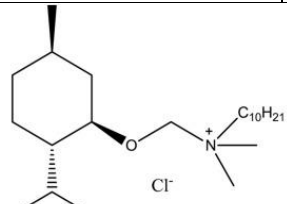
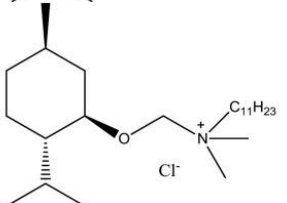
Ключевые слова: ментол, ионные жидкости, хиральность, антигрибковые препараты

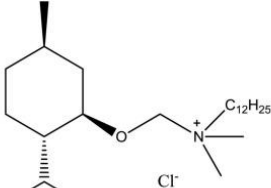
Ионные жидкости на основе (-)-ментола в последнее время находят все большее применение в различных областях. В этой работе представлены результаты исследований в области синтеза и применения ментолсодержащих ионных жидкостей в органической химии.

Так, в работе [1] описывается механизм токсичности хиральных ионных жидкостей с (1R,2S,5R)-(-)-ментолом [C_n-Am-Men][Cl] (n=10, 11 или 12) для грибка *Candida albicans*. Ионные жидкости были более токсичными по отношению к штамму *Candida*, у которого отсутствовали все идентифицированные оттокные насосы с множественной лекарственной устойчивостью. Кроме того, испытанные соединения ингибировали филаментацию *S. albicans* в концентрации, при которой оторванные клетки грибов также прилипали к поверхности пластика. Полученные результаты (табл. 1) показали высокую активность всех протестированных хиральных ионных жидкостей в отношении проницаемости мембран *S. albicans*, а также в переваривании и разрушении клеточной стенки. Таким образом, исследованные ионные жидкости на основе ментола могут использоваться в качестве дезинфицирующих средств, поскольку помимо их противогрибкового и антиадгезивного действия, эти соединения не вызывают гемолиза.

Таблица 1.

Состав и свойства хиральных ионных жидкостей на основе ментола

Ионная жидкость	Структура ионной жидкости	Выход, %	Содержание ПАВ, %	Минимальная концентрация, мМ
[C ₁₀ -Am-Men]{Cl} Децил[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]диметиламмоний хлорид		99,0	99,8	0,38
[C ₁₁ -Am-Men]{Cl} [(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]димилюндециламмоний хлорид		98,5	99,1	0,20

[C ₁₂ -Am-Men]{Cl} [(1R,2S,5R)-(-)- ментоксиметил]димет илдодециламмоний хлорид		97,5	98,1	0,,55
--------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------------	------	------	-------

Синтезированы и охарактеризованы новые хиральные ионные жидкости на основе имидазолия, содержащие (1R,2S,5R)-ментоловый заместитель, имеющие симметричное строение солей [2]. Моноциклический терпеновый спирт: (1R,2S,5R)-(-)-ментол, полученный из различных сортов мяты (*Menthae L.*), использовали в качестве субстрата в двух различных реакциях для получения 1,3-бис[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолий хлорида, который является прототипом хиральных ионных жидкостей. После этого был проведен метатезис этого симметричного хлорида имидазолия с различными органическими и неорганическими солями в ментоле или растворе вода/ментол. Реакция ионного обмена протекает плавно, с удовлетворительным превышением (от 94 до 99%). Обсуждаемые симметричные соли относятся к хиральным ионным жидкостям (ХИЛ), где хиральность находится в катионе и связана с присутствием оптически активного (1R, 2S, 5R)-(-)-ментола. Полученные симметричные соли гидрофобны, устойчивы к воздуху и влаге в условиях окружающей среды. Кроме того, они нелетучие и негорючие. Некоторые из солей 1,3-бис[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолия [например: хлорид, бис (трифторметансульфонил)имид, ацесульфам, сахаринат] обладают превосходными антиэлектростатическими свойствами и их способность отводить поверхностный заряд аналогична способности известного антистатического агента (Catanac 609: American Cyanamin Co.).

Межмолекулярные взаимодействия и влияние длины алкильной цепи были исследованы для трех бинарных систем ионной жидкости 3-алкил-1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид (алкил=бутил, октил и додецил) с ацетонитрилом при 298,15 К путем измерения плотности во всем диапазоне составов [3]. Из экспериментальных значений были рассчитаны избыточные молярные объемы и парциальные мольные объемы, которые впоследствии были подогнаны с использованием уравнения Редлиха–Кистера. Авторы обнаружили, что избыточные молярные объемы были отрицательными для всех трех систем, что соответствовало лучшему расположению молекул и/или более сильным взаимодействиям. Параметры уравнения Редлиха–Кистера были оптимизированы с помощью робастной регрессии по функции гностического влияния. Это сделало возможным более глубокий анализ экспериментальных данных. Затем можно рассчитать парциальные молярные объемы и избыточные мольные объемы при бесконечном разбавлении с использованием этих параметров, что позволит сделать надежную оценку взаимодействия растворенного вещества и растворителя между исследуемыми ионными жидкостями и ацетонитрилом.

В работе [4] новые хиральные ионные жидкости на основе (-)-ментола и (-)-борнеола были разработаны и синтезированы с очень хорошими выходами с использованием простой и эффективной трехступенчатой стратегии. Обсуждаются свойства и характеристика этих соединений.

Показано, что инфекции *Candida spp.* обычно встречаются у тех, кто давно носит зубные протезы, и в условиях иммуносупрессии могут привести к стоматиту [5]. Имидазолиевые ионные жидкости с алкильной или алкилоксиметильной цепью и природным заместителем (1R,2S,5R)-(-)-ментолом обладают высокими противогрибковыми и антиадгезивными свойствами по отношению к *C. albicans*, *C. parapsilosis*, *C. glabrata* и *C. krusei*. Авторы протестировали три соединения и обнаружили, что они нарушают плазматические мембраны грибов без значительных гемолитических свойств. В самых малых гемолитических концентрациях все соединения ингибировали образование биопленки *C. albicans* на акриле и частично на протезах из фарфора и сплавов. Удаление биопленки может быть результатом ингибирования гиф (для алкилпроизводных) или лизиса клеточной

стенки и снижения уровня адгезинов (для алкилоксиметилпроизводных). Таким образом, авторы предлагают полученные соединения, в качестве потенциальных противогрибковых средств для очистки зубных протезов или фиксаторов зубных протезов, особенно из-за их низкой токсичности по отношению к эритроцитам млекопитающих после кратковременного воздействия.

Около 150 новых хиральных четвертичных ментоксиметилтриалкиламмониевых, алкилпиридиновых и алкилимдазолиевых солей с различными неорганическими и органическими анионами были синтезированы, охарактеризованы и изучены на биологическую активность и антиэлектростатические свойства. (1R,2S,5R)-(-)-Ментол хлорметилировали и использовали в качестве сырья для получения солей (в основном ионных жидкостей). Имидазолин и хлориды аммония проявили наивысшую блокадную и бростатическую активность против бактерий и грибов. И хлориды, и бис (трифторметансульфонил)имидные основания четвертичного аммония показали отличную электростатическую способность [6].

В работе [7] отмечается, что сорняки составляют огромную группу нежелательных растений, широко распространенных во всем мире. Они представляют собой большую проблему для большинства фермеров, которые применяют различные методы борьбы с ними. Однако благодаря своей широкой распространенности сорняки могут быть отличным индикатором качества почвы и всей окружающей среды, в которой они присутствуют. В этой работе авторы изучили влияние четырех хлоридов алкилимидазолия с природным терпеновым компонентом, внесенным в почву: (1R,2S,5R)-(-)-ментол и алкильные заместители, содержащие 1, 4, 9 или 12 атомов углерода, на рост и развитие отдельных видов сорняков. Соединения с наивысшей фитотоксической активностью по отношению к доблестному солдату, белому гусиному лабиринту и щавелю обыкновенному были хлоридами с метильными и бутильными заместителями, в то время как соединения с нонильными и додецильными заместителями оказали слабое действие на эти сорняки. Фитотоксичность тестируемых солей в значительной степени зависела от применяемой концентрации соединения и генетического состава видов растений, использованных в эксперименте. Это отражалось в угнетении длины растений и их корней, а также в изменении содержания сухого вещества и фотосинтетических пигментов.

Сообщается [8], что ионные жидкости – это группа химических соединений с химическими свойствами, которые представляют большой интерес для различных областей науки и промышленности. Однако коммерческое использование этих веществ вызывает озабоченность, поскольку они могут угрожать естественным экосистемам. В настоящем исследовании использовались 2 типа (-)-ментолсодержащих хиральных ионных жидкостей имидазолия: 1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]-3-метилимидазолия гексафторфосфат [Im-Men][PF₆] и трифторацетат 1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]-3-метилимидазолия [Im-Men][CF₃CO₂]. Исследовали влияние этих соединений на рост и развитие ярового ячменя (*Hordeum vulgare*) и редиса обыкновенного (*Raphanus sativus L. subvar. Radicula Pers.*). Продемонстрировано, что хиральные ионные жидкости обладают относительно высокой фитотоксичностью за счет сокращения длины и корней растений, что приводит к снижению свежего веса экспериментальных растений. Исследуемые ионные жидкости также привели к снижению уровней фотосинтетического пигмента, изменениям содержания перекиси водорода и малонового диальдегида и изменениям активности супероксиддисмутазы, каталазы и пероксидазы у обоих растений. Изменения этих ферментов использовались для определения уровней окислительного стресса у ярового ячменя и редиса. Было продемонстрировано, что фитотоксичность, вызванная имидазолиевой ионной жидкостью, в значительной степени зависит от типа аниона.

Различные биологические свойства ментола делают его полезным компонентом для медицинских и косметологических применений, а его три центра асимметрии означают, что его можно использовать в ряде органических реакций. Было обнаружено, что ментол-замещенные ионные жидкости проявляют многообещающие антимикробные и

антиэлектростатические свойства, а также полезны в органическом катализе и биохимических исследованиях. Однако до сих пор силовое поле, разработанное и проверенное специально для молекулы ментола, не было построено. В настоящей работе [9] представлена проверка и оптимизация параметров силового поля с учетом способности воспроизводить макроскопические свойства ментола. Набор оптимизированных потенциалов для моделирования жидкостей всех параметров, совместимых с атомом (OPLS-AA), был протестирован и тщательно настроен. Уточнение параметров включало подгонку частичных зарядов атомов, оптимизацию параметров Леннарда-Джонса и пересчет параметров двугранного угла, необходимых для воспроизведения квантовых энергетических профилей. Чтобы проверить силовое поле, для жидкого ментола были рассчитаны различные физико-химические свойства. Учитывались как термодинамические, так и кинетические свойства, включая плотность, поверхностное натяжение, энтальпию испарения и сдвиговую вязкость. Было доказано, что полученное силовое поле точно воспроизводит свойства исследуемого соединения, но при этом полностью совместимо с силовым полем OPLS-AA. Рассчитаны различные физико-химические свойства жидкого ментола. Учитывались как термодинамические, так и кинетические свойства, включая плотность, поверхностное натяжение, энтальпию испарения и сдвиговую вязкость.

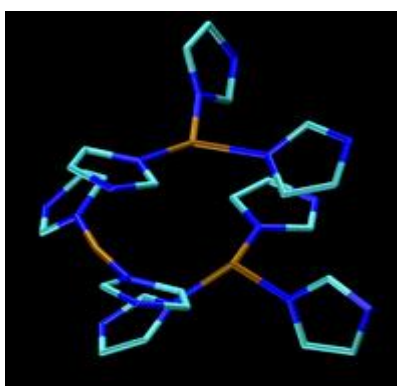
Тепловые свойства новых ионных жидкостей (ИЖ) исследовались методами термогравиметрии (ТГ/ДТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [10]. Хлориды, тетрафторбораты и гексафторфосфаты катионов (-) ментолпирролидиния и (-)-ментолимидазолия показали хорошую термическую стабильность в атмосфере воздуха. Морфологические характеристики матриц полиметилметакрилата (ПММА), допированных 10% этих ИЖ, также исследовали с помощью DRX и теста на водопоглощение. В матрице они показали очень удовлетворительную картину термостабилизации полимера. Результаты ДСК показывают, что некоторые из этих ИЖ также обладают свойствами пластификатора, поскольку они могут снижать температуру стеклования полимера (T_g) до 317,15 К.

В работе [11] определено поверхностное натяжение и краевой угол ряда гомологов хиральных 3-алкил-1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид ионных жидкостей (ИЖ), $[\text{C}_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$, $n=1-10$. Несмотря на сложную структуру, теоретические значения поверхностного натяжения, рассчитанные на основе модифицированной концепции парахоров, хорошо согласуются с экспериментальными значениями. Краевой угол смачивания исследуемых ИЖ измеряли на поли(тетрафторэтилене), полипропилене, стекле оптического качества, нержавеющей и кислотостойкой стали и алюминиевом сплаве. Полученные результаты показывают, что присутствие (1R,2S,5R)-(-)-ментола в имидазолиевом катионе влияет на влияние длины алкильной цепи на поверхностную активность этих веществ. Также было обнаружено, что бис(трифторметилсульфонил)имиды с естественным хиральным заместителем (1R,2S,5R)-(-)-ментол в катионе имидазолия проявляет очень хорошую смачиваемость на всех поверхностях, или они могут проникать в твердые материалы, как в пленке из поли(тетрафторэтилена). Хорошая смачиваемость ИЖ $[\text{C}_n\text{-im-CH}_2\text{OMen}][\text{NTf}_2]$ на неполярной поверхности очень хорошо коррелирует с их способностью отводить поверхностный заряд аналогичного материала.

За последние несколько десятилетий ионные жидкости стали многообещающей альтернативой обычным органическим растворителям. Первоначально ионные жидкости описывались как «экологически чистые» вещества. Однако результаты многочисленных исследований доказали, что воздействие этих соединений на отдельные экосистемы может быть неблагоприятным. В представленной статье [12] обсуждается влияние ионных солей, содержащих природный хиральный заместитель: (1R,2S,5R)-(-)-ментол в катионе и тетрафторборат-анион общей формулы $[\text{C}_n\text{-Im-Men}][\text{BF}_4]$ реализации в почву при росте ярового ячменя и редиса на ранних стадиях их развития. Полученные результаты показали, что наибольшей фитотоксичностью обладают ионные жидкости, содержащие заместители с

минимально возможным числом атомов углерода. Дальнейшее увеличение длины цепи не увеличивало токсичность этих солей для наземных растений. Более того, соединение с заместителем, имеющим длину цепи из 11 атомов углерода, оказалось нетоксичным для редиса. Обсуждаемый эксперимент показал также действие этих тетрафторборатов, используемых в виде спрея, на развитие щавеля обыкновенного, храброго солдата и белой гусяной лапки. Проведенные испытания также показали, что наиболее токсичными оказались соединения с 1 и 3 атомами углерода. Фитотоксичность тетрафторборатов положительно коррелировала с концентрацией этих соединений в почве и зависела от генетических особенностей растений.

Лакказы привлекают внимание из-за их потенциала для производства фармацевтических промежуточных продуктов из широкого спектра фенольных и нефенольных субстратов, которые плохо растворимы в воде. Из-за высокой полярности ионных жидкостей (ИЖ) они могут растворять полярные и неполярные соединения и заявлены как «зеленая» альтернатива летучим органическим растворителям. Основная цель работы [13] состояла в том, чтобы найти несмешивающиеся с водой ИЖ, подходящие для одноцветной лакказы *Serratia*. Для этого были синтезированы пять ИЖ с анионами бис(трифторметансульфонил)имида, связанными с катионами, производными природного спирта - (1R,2S,5R)-(-)-ментола, а именно: (I) 3-бутил-1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолий, (II) 1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]-3-гептилимидазолий, (III) 1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]-3-метилпиридиний, (IV) гептил-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]диметиламмоний и (V) ионы децил-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]диметиламмония. Активность лакказы тестировали в буфере, насыщенном ИЖ, тогда как тесты стабильности в двухфазных системах длились 5 дней. Было показано, что ИЖ I, III-V существенно не изменяли активность лакказы (составляя 90-123% относительно буфера), тогда как ИЖ II снижала реактивность на 20%. Тесты на стабильность показали, что ИЖ I, IV и V повышают стабильность фермента даже больше, чем в буфере. Для математической формализации курсов инактивации применялась изоферментная модель, но эта модель соответствовала экспериментальным данным только для наборов, полученных в буфере (контроль) и в присутствии ИЖ II. В остальных случаях было достаточно модели реакции первого порядка. Это показывает, что ИЖ даже в очень низких концентрациях влияют на конформационную стабильность белков, который зависит от структуры катиона. В целом соли имидазолия (I) и аммония (IV) с более короткими алкильными цепями поддерживают активность и стабильность лакказы.



фермент лакказы

ЛИТЕРАТУРА

1. Suchodolski J. Antifungal activity of ionic liquids based on (-)-menthol: a mechanism study / J. Suchodolski, J. Feder-Kubis, A. Krasowska // Microbiological Research. – 2017. Vol. 197. – pp. 56-64.
2. Feder-Kubis J. Design and synthesis of new chiral ionic liquids as potential antielectrostatic agents // International Conference on Organic Chemistry. – 10-11 august. – 2018. – Las-Vegas. – Nevada, – USA. – 175 p.

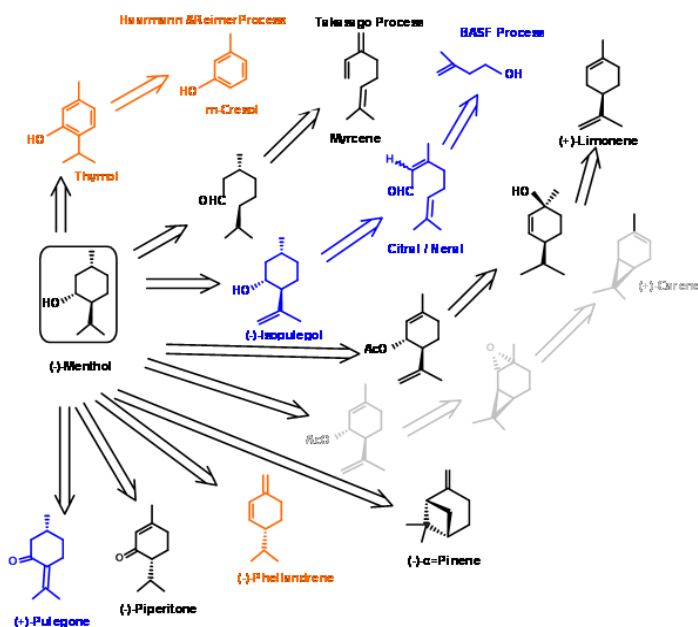
3. Andresova A. Volumetric properties of binary mixtures containing chiral ionic liquids with a (–)-menthol substituent with acetonitrile at 298.15 K / A. Andresova, J. Feder-Kubis, Z. Wagner, M. Bendova // *Monatshefte für Chemie – Chemical Monthly*. – 2018. – Vol. 149. – pp. 445-451.
4. Matos R.A. Synthesis of new chiral ionic liquids based on (–)-menthol and (–)-borneol / R.A. Matos, C.K. Andrade // *Tetrahedron Letters*. - 2008. – N 3. – pp. 3245-3249.
5. Suchodolski J. Antiadhesive Properties of Imidazolium Ionic Liquids Based on (–)-Menthol Against *Candida* spp. / J. Suchodolski, J. Feder-Kubis, A. Krasowska // *Inter. Journal Mol. Sci.* – 2021. – Vol. 22, N 14. –pp. 7543-7551.
6. Feder-Kubis J. Menthol. A component of chiral ionic liquids // *Przenysl. Chemiczny*. – 2010. – Vol. 89, N 11. – pp. 1422-1426
7. Biczak R. The Effect of Ionic Liquids With (–)-Menthol Derivative Containing a Chloride Anion to Weed / R. Biczak, B. Pawlowska, J. Feder-Kubis // *Ecological Chemistry and Engineering*. – 2017. – Vol. 24, N 4. – pp 42-51.
8. Biczak, R. Comparison of the effect of ionic liquids containing hexafluorophosphate and trifluoroacetate anions on the inhibition of growth and oxidative stress in spring barley and common radish / R. Biczak, B. Pawlowska, J. Feder-Kubis, A. Telesinski // *Environ Toxicol Chem.* – 2017. – Vol.36: - pp. 2167-2177.
9. Jasik M. Parameterization and optimization of the menthol force field for molecular dynamics simulations / M. Jasik, B. Szefczyk // *Journal Mol. Model.* – 2016. – Vol. 22, N 10. – pp. 234-240.
10. Andrade C. Thermal study and evaluation of new menthol-based ionic liquids as polymeric additives /C. Andrade, R. Matos, V. Oliveira, J. Duraes // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2019. – Vol. 99. – pp. 539-543.
11. Feder-Kubis, J. Exploring the surface activity of a homologues series of functionalized ionic liquids with a natural chiral substituent: (–)-menthol in a cation / J. Feder-Kubis, M. Geppert-Rybczyuska, M. Musial, E. Talik // *Colloids and Surfaces A. Physico-chemical and Engineering Aspects*. – 2017. – Vol. 529. – pp. 341-349.
12. Biczak R. The phytotoxicity of ionic liquids from natural pool of (–)-menthol with tetrafluoroborate anion / r. Biczak, B. Pawlowska, J. Feder-Kubis // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2015. – Vol. 22, N 15. – pp. 542-547.
13. Feder-Kubis J. Laccase activity and stability in the presence of menthol-based ionic liquids / J. Feder-Kubis, A. Bryiak // *Acta Biochim. Pol.* – 2013. – Vol. 60, N 4. – pp. 741-745.

ОБЩИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕНТОЛА

Аннотация. В представленной статье показаны основные способы получения ментола в промышленности. Рассмотрена значимость ментола в различных отраслях промышленности, объем производства синтетического ментола, а также природного ментола и его основные источники. Показаны основные промышленные процессы получения ментола, в том числе процесс Haarmann Reimer, процесс Такасаго, процесс, предложенный фирмой BASF.

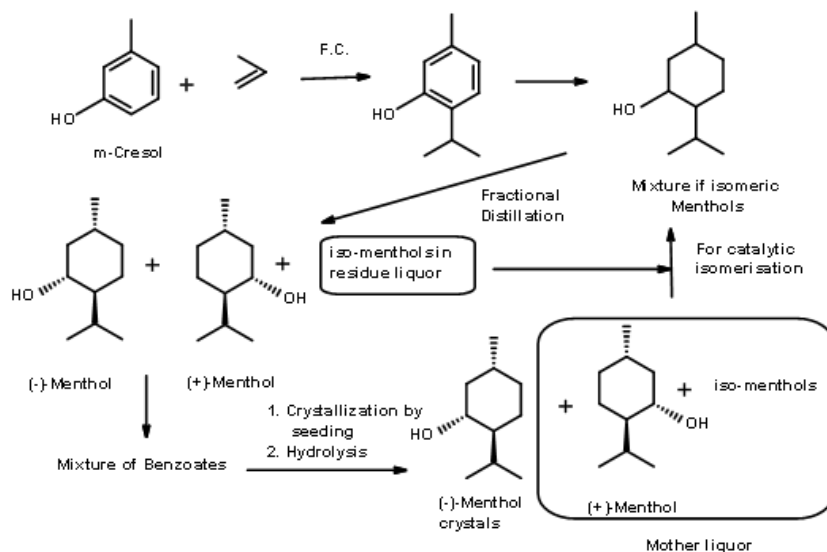
Ключевые слова: ментол, ароматизатор, цитронеллаль, пулегол, терпены

(-)-Ментол является одним из наиболее важных парфюмерных/ароматизирующих химикатов, широко используемых в фармацевтике, косметике, зубных пастах, жевательных резинках и туалетных принадлежностях. Из предполагаемого общего объема производства около 20.000 млн. тонн натуральный ментол составляет около 13 млн. тонн, остальная часть поступает из синтетических источников. Природный источник ментола - масло *Mentha Arvensis* - непостоянен из-за зависимости от сезона дождей, поэтому спрос на синтетический ментол постоянно растет. В этой работе представлены основные синтетические методы получения ментола. В общем случае все известные методы получения ментола можно представить в виде следующей схемы:

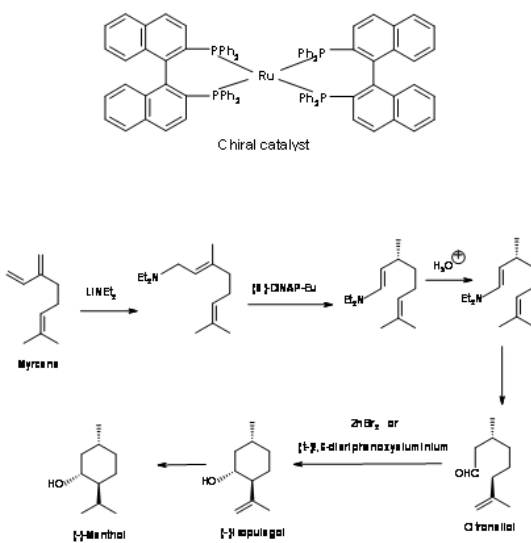


Процесс Symrise (ранее известный как процесс Haarmann Reimer) [1]. В этом процессе тимол синтезируется из м-крезола. Каталитическое гидрирование приводит к смеси ментолов, из которой впервые были получены ментолы в виде рацемической смеси путем тщательной фракционной перегонки. Остаточную смесь эимеризовали для увеличения содержания рацемического ментола с использованием запатентованного каталитического процесса. Прорыв в этом процессе заключается в разделении бензоатного эфира рацемата

путем перекристаллизации и внесения в концентрат затравки одного чистого эписмера. Маточный раствор, который теперь был богат (+)-изомером, рециркулировали, возвращая его в цикл перегонки. В этом процессе общий выход (-)- ментола составляет около 90%.

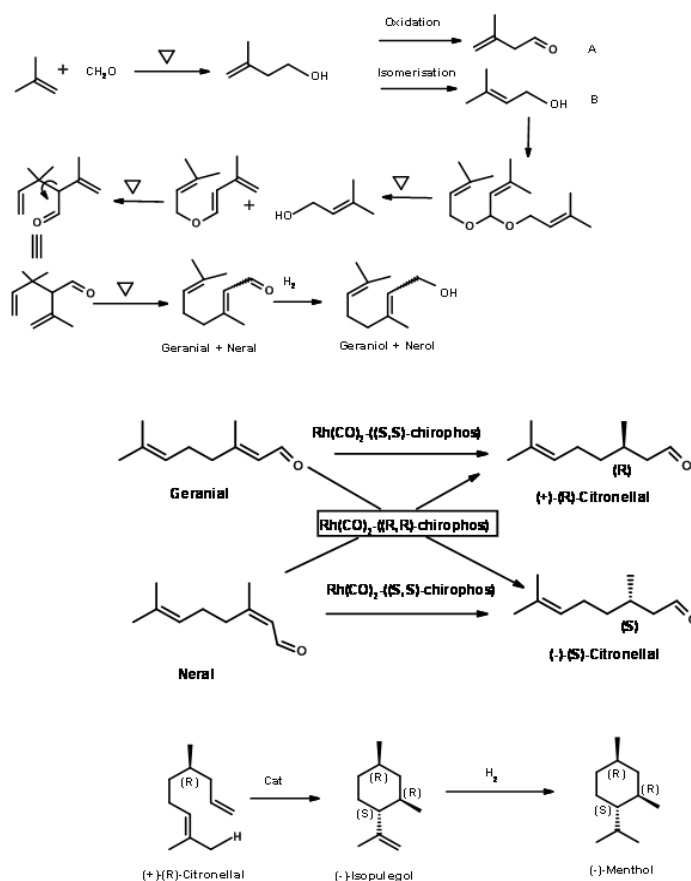


Процесс Такасаго: в этом процессе изомеризация, катализируемая (S)-DINAP, является ключевым этапом.

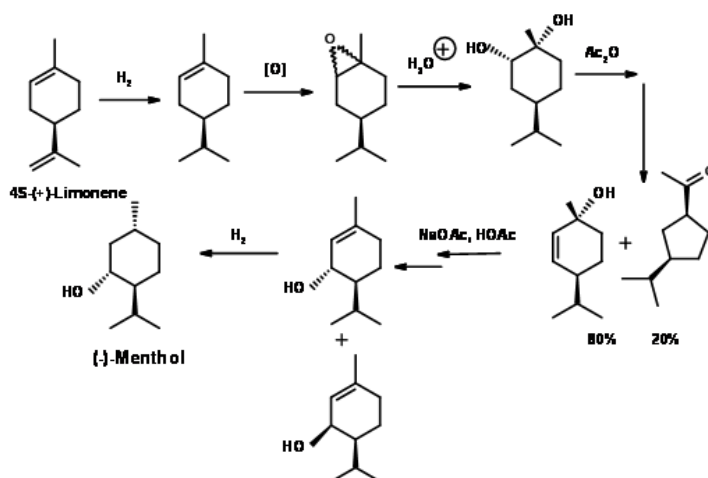


Добавление амида лития к мирцену дает аддитивное соединение, которое изомеризуется с использованием хирального рутениевого катализатора. Гидролиз полученного енамина дает альдегид цитронеллаль с высокой энантиомерной чистотой. Циклизация катализатором Льюиса и каталитическое восстановление олефина дало (-)-ментол.

Процесс BASF: метод основан на получении ментола из терпенов

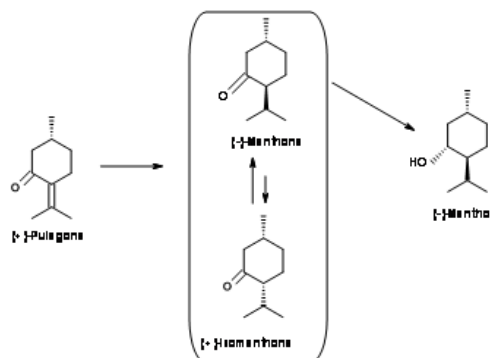


(-)-Ментол из (+)-лимонена: Лимонен широко доступен из кожуры цитрусовых. При селективном каталитическом восстановлении с помощью Ra-Ni он может быть восстановлен до (+)-1-ментена, который при эпоксицировании и гидролизе дает (+)-1-гидроксинеокарвоментол. Ацилирование с последующим пиролизом дало (-)- транс-мент-2-ен-1-ол в качестве основного продукта. Неочищенный продукт подвергли сольволизу с получением смеси пиперитил-активатов в качестве продуктов миграции аллила. На этой стадии неочищенный продукт перегоняли для разделения *цис*- и *транс*-пиперитов. Продукт незначительного сокращения кольца был использован в качестве промежуточного парфюма в другом месте. Окончательное восстановление было достигнуто с помощью $\text{H}_2/\text{Pd-C}$ с выходом 75% (-)-ментола после фракционной перегонки.

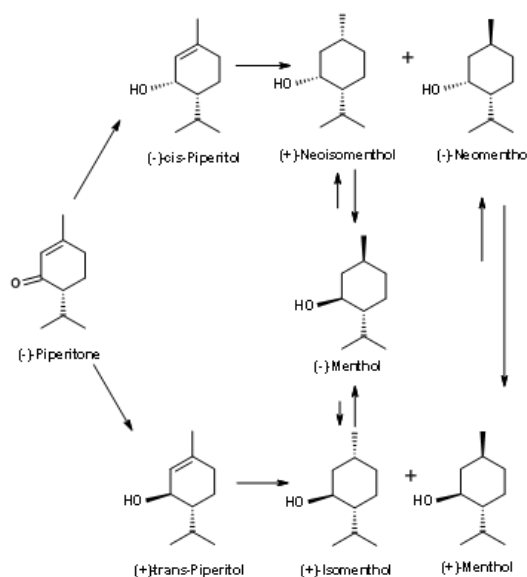


(-)-Ментол из (+)-пулегона: Исходный материал имеет правильную конфигурацию в C_1 -положении Проблема заключается в энантиоселективном восстановлении двойной

связи. Двойная связь сначала восстанавливается каталитическим гидрированием с образованием смеси (-)-ментона и (+)-изоментона. Полностью экваториальная конфигурация (-)-ментола лучше всего достигается путем восстановления растворения металла. Промежуточный енолят протонируется до термодинамически стабильного (-)-ментола.

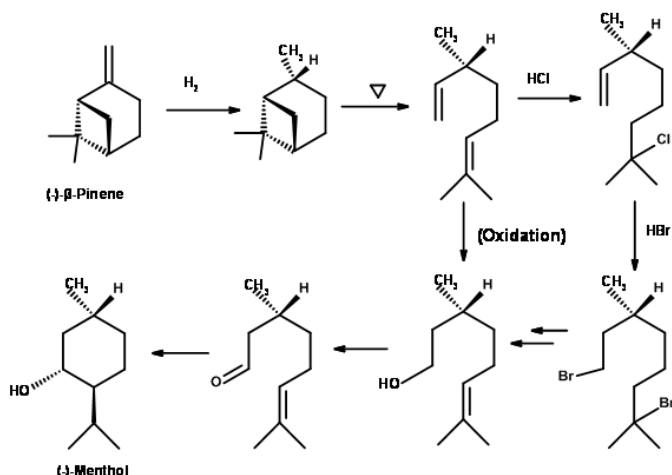


(-)-Ментол из (-)-пиперитона: если внимательно посмотреть на стереохимию асимметричного центра (-)-пиперитона, то можно заметить, что и Изопропил имеет неправильную конфигурацию для (-)-ментона. Задача здесь состоит в том, чтобы изомеризовать этот центр и энантиоселективно восстановить двойную связь. Все попытки получить (-)-ментол производят только смеси, как показано ниже. Следовательно, этот процесс оказался не очень успешным.

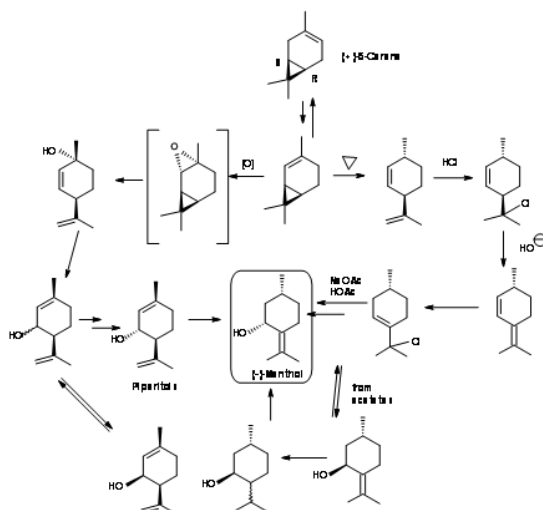


(-)-Ментол из (-)-β-пинена: (-)-β-Пинен предлагает хороший путь, поскольку присутствуют необходимые структурные особенности и доступен с достаточной оптической чистотой. Гидрирование (-)-β-пинена дало цис-пинан, который является основным продуктом. При пиролизе напряженная мостиковая кольцевая система расщепляется с образованием оптически чистого 2,6-диметил-2,7-октадиена. Он был преобразован в (+)-цитронеллол с хорошими выходами прямым окислением. Альтернативно, более замещенный олефин сначала подвергали марковниковскому добавлению HCl, а затем антимарковниковскому добавлению HBr. Реакция сольволиза дала смесь цитронеллолов. Каталитическое окисление предоставленного спирта дает (+)-цитронеллаль. Его можно преобразовать в (-)-ментол известными способами. Однако

продукт был загрязнен следовыми количествами (+)- ментола, образующегося из транс-пинана, образовавшегося на первом этапе.



(-)-Ментол из (+)- δ -3-карена: δ -3-карен - еще один хиральный синтон, который имеет необходимые структурные особенности, чтобы служить исходным материалом для (-)-ментола. Каталитическая изомеризация δ -3-карена дала (+)- δ -2-карен. Были исследованы два разных маршрута. В первом пути (+)- δ -2-карен подвергали пиролизу с расщеплением циклопропанового кольца. Полученный диен имел правильную стереохимию при C₁ и C₄ атомах. Последнее не имело значения, потому что эта асимметрия быстро теряется и восстанавливается в процессе. Обработка конъюгированного диена HCl и дегидрогалогенирование приводит к конъюгированному диену. Добавление HCl привело к аллилхлориду. Сольволиз с ацетатом натрия уксусной кислоты дает SN² смещение, вызывающее перегруппировку аллилов. Полученные ацетаты пиперита дали (+)-*цис*- и (-)-*транс*-пиперитолы, которые можно было подвергнуть фракционной перегонке. Чистые (-)-*транс*-пиперитолы давали (-)-ментол при гидрировании.



Во втором способе (+)- δ -2-карен эпоксидалировали с получением непосредственно (+)-*цис*-2,8-п-ментадиенола. При забуферивании смесью муравьиной кислоты и уксусной кислоты произошла аллильная перегруппировка с образованием смеси формиата и ацетата пиперитиловых эфиров. Соответствующие спирты можно подвергнуть фракционной перегонке. *Цис*-изомер можно изомеризовать для улучшения выхода чистого (-)-*транс*-пиперита. Гидрирование дало (-)-ментол.

Синтез серии бифункциональных катализаторов (1 мас.% Pt/W-TUD-1 (Technische Universiteit Delft-1) и 1 мас.% Pt/WO₃/TUD-1) с различным содержанием вольфрама (5–30 мас. % WO₃) описан в работе [2]. Их каталитические свойства (активность и селективность) оценивали в двухстадийном каталитическом синтезе ментола из цитронеллала с использованием кинетического анализа. Введение вольфрама во время синтеза TUD-1 приводит к высокой WO₃ дисперсии, необходимая для кислотности катализатора. Высокая дисперсность вольфрама также имеет решающее значение для активности гидрирования Pt. Следовательно, высокая дисперсия в сочетании с оптимальной загрузкой вольфрама привела к наивысшей каталитической активности. Наиболее эффективным катализатором был 1 мас.% Pt/W-TUD-1 (отношение кремния к вольфраму 30), с самыми высокими выходами ментола (96%).

Синтез ментола из цитронеллала в реакторе с тонким струйным слоем был исследован с использованием экструдатов цеолита Ru/H-β-300 без какого-либо связующего и Pt- и Ru-экструдатов, содержащих 70 мас.% цеолитов H-β-25 и 30 мас.% бентонитового связующего. с использованием различных способов загрузки металла на экструдаты. Каталитические результаты коррелировали с физико-химическими свойствами бифункциональных экструдатов на основе цеолита. Превращение цитронеллала в ментол было почти таким же для экструдатов Pt, независимо от кислотности катализатора или размера металлических частиц. Экструдаты Ru также демонстрировали аналогичные уровни конверсии в зависимости от времени работы, за исключением очень слабых кислотных экструдатов Ru/β-300, которые давали гораздо более низкую конверсию. Экструдаты Pt показали лучшую стабильность во времени работы по сравнению с экструдатами Ru. Лучшим катализатором, дающим наивысший выход ментола и низкое количество продуктов ациклического гидрирования, были экструдаты Ru-β-бентонита, в которых Ru произвольно располагался в смеси 70% H-β-25 и 30% бентонитового связующего. Гидрирование было более выраженным для Pt, чем для катализаторов Ru, скорее всего, из-за их более высокой способности к гидрированию. Стереоселективность к ментолу варьировалась в реакторе с тонким струйным слоем в диапазоне от 67 до 73%. В реакторе периодического действия для Ru- и Pt-катализаторов независимо от кислотности носителя она находилась в диапазоне 70–71%. Было успешно продемонстрировано повторное использование экструдатов Ru/H-β-300. скорее всего, из-за их более высокой гидрогенизирующей способности [3].

Гидрирование (-)-ментона и (+)-изоментона изучали при 2,7 МПа и 100 °С [4]. Задача состояла в том, чтобы получить жидкую смесь ментола, богатую (-)-ментолом, из дementолизированного масла мяты перечной. Катализаторы на основе Ni были протестированы и сравнены для этой реакции: а) 6 и 12% Ni, диспергированные в нестехиометрическом алюминате магния (Ni-Mg-Al) со структурой шпинели; б) катализатор Ni-Ренея. Оба типа катализаторов были активны для гидрирования (-)- ментона и (+)-изоментона. Более низкая конверсия, но более высокая селективность по (-) -ментолу была получена с катализаторами Ni-Mg-Al. Однако они быстро утратили активность. Вместо этого катализаторы Ni-Ренея сохраняли свою первоначальную активность даже после нескольких прогонов гидрирования.

Синтез ментола возможен путем гидрирования цитраля и цитронеллала с помощью следующих многоступенчатых химических реакций, таких как гидрирование и циклизация [5]. Это исследование в основном сосредоточено на разработке селективных, активных и экономичных металл-кислотных (бифункциональных) катализаторов для производства ментола путем гидрирования цитраля и цитронеллала. Более конкретно, металлами Pd и Ni пропитывали кислотный носитель (например, монтмориллонит, нанесенный на гетерополикислоту, НРА_ММ). Полученные катализаторы охарактеризованы методами БЭТ, адсорбции пиридина и аминного титрования. Некоторые из наиболее важных параметров, таких как тип металла и нагрузка; приложенное давление и время реакции исследовались на протяжении всей этой работы. Полученные результаты показывают, что катализатор Ni-

НРА-ММ с 8 мас.% (Cat-5) произвел 63% ментолов (начальная скорость реакции 0.126 ммоль/мин) от гидрирования цитрала (80°C, 1,0 МПа) в течение 24 часов. Аналогичным образом, при более низком прилагаемом давлении (0,5 МПа) производство ментола было значительно улучшено (приблизительно 98% ментола, начальная скорость реакции ~ 0,138 ммоль/мин) с применением 8 мас.% Катализатора Ni-НРА-ММ (Cat-5) при гидрировании цитронеллала. Более высокая селективность по ментолу была достигнута в обеих реакциях (цитраль и цитронеллаль гидрирования), что могло быть связано с присутствием сильных кислотных центров Льюиса и средних кислотных центров Бренстеда.

Методы получения ментола также были описаны в работах [6- 15].

ЛИТЕРАТУРА

1. Patent US 3943161A, 1976 Separating optically pure d-l-isomers of menthol, neomenthol and isomenthol / Fleishcer J., Bauer K., Hopp R.
2. Dam J. Synthesis, characterization and performance of bifunctional catalysts for the synthesis of menthol from citronellal / J.Dam, A.Ramanathan, K.DIyanashvili, F.Kaptein // RSC Adv. – 2017. – Vol. 7. – pp. 12041-12053.
3. Azkaar M. Synthesis of menthol from citronellal over supported Ru- and Pt-catalysts in continuous flow / M.Azkaar, P.Maki-Arvela, Z.Vajolova, V.Fedorov // React. Chem. Eng. – 2019. – Vol. 4. – pp. 2156-2169.
4. Manuale D. Synthesis of liquid menthol by hydrogenation of dementholized peppermint oil over Ni catalysts / d.Manuale, C.Betti, A.Marchi, J.Yon // Quim Nova. – 2010. – Vol .33 – pp. 156-168.
5. Karim Shah A. One pot menthol synthesis via hydrogenations of citral and citronellal over montmorillonite-supported Pd/Ni-heteropoly acid bifunctional catalysts / A.Karim Shah, G.Maitto, A.Ahmed, I.Channa // Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol. 128. – pp. 917-934.
6. Katsuhara J. The asymmetric synthesis of (-)-menthol and (-)-isomenthol by the hydroboration of (+)-3-p-menthene / J.Katsuhara, H.Watanabe, K.Hashimoto, M.Kobayashi // Bulletin of Japan Chemical Society. – 1966. – Vol. 39. – N 3. – pp. 617-618
7. Toogood H. Enzymatic menthol production – one pot approach using engineered *Escherichia coli* / H.Toogood, A.Cheallaigh, S.Tait, D.Mansell // ACS Synthetic Biology. – 2015. – Vol. 4. – pp. 1112-1123.
8. Patent of China CN102796798A, 2012 Preparation method of L-menthol
9. Adilina I. Conversion of (+)-citronellal and its derivatives to (-)-menthol using bifunctional nickel zeolite catalysts / I.Adilina, R.Pertiwi, A.Sulaswatty // Bioproral Industry. – 2015. – Vol. 6. – N 1. – pp. 1-6.
10. Anshori, J. Synthesis of menthol from pulegol catalyzed by Ni/ γ -Al₂O₃ / J.Anshori, M.Muchalal, S.Sutarno // Indonesian Journal of Chemistry. – 2009. - Vol. 9. – N 1. – pp. 57-71
11. Alvi M. Preparation of menthol crystals from mint (*Mentha arvensis*) / M.Alvi, S.Ahmad, K.Rebman // International Journal of Agriculture and Biology. - 2001. – Vol. 3. – N 4. – pp. 127-128.
12. Zuliani A. Continuous flow synthesis of menthol via tandem cyclisation–hydrogenation of citronellal catalysed by scrap catalytic converters / A.Zuliani, C.Cova, R.Manno, V.Sebastian // Green Chemistry. – 2020. – Vol .22. – pp. 379-387.
13. Jiang P. Efficient production of l-menthol in a two-phase system with SDS using an immobilized *Bacillus subtilis* esterase / P.Jiang, N.Dang, G.Zheng, B.Cheng // Bioresources and Bioprocessing. – 2014. – Vol. 1. – N 12. – pp. 6475-6482
14. Patent EP 2398755A1, 2011 Methods and apparatus for production of natural l-menthol / R.Nagaoka, H.Izakura, S.Tokita.
15. Patent US 6706500, 2004 Process for the preparation of L-menthol /J.Gatfield, J.Hilmer, R.Schmidt.

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЗАЦИИ УЧЕБНОГО ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДИСТАНЦИОННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Аннотация. В данной статье рассматриваются современные подходы использования ИКТ-технологий в школьном образовании, в том числе на уроках географии. Дистанционное обучение требует не только наличие технических возможностей образовательной организации, но и грамотных специалистов. Всё более активно в российском сегменте образования всех уровней используется СДО Moodle – бесплатная, гибкая, удобная и масштабируемая. Оптимальное решение для организации СДО в образовательных организациях, в которых это делается впервые.

Ключевые слова: дистанционное обучение, система дистанционного обучения Moodle, ИКТ-технологии, исследование PISA, метапредметность, непрерывное образование

Российское школьное образование сегодня претерпевает ряд значимых изменений. Среди которых можно выделить некоторые наиболее значимые и выделяющиеся на общем фоне аспекты.

Со стороны государства внедряются всё более совершенные обновленные стандарты образования, с уклоном на то, как ребенок может применять полученные знания на практике. По некоторым дисциплинам вводится двухуровневое изучение: базовый и углубленный [8].

Увеличивается охват интеграции компетенций функциональной грамотности, нацеленная на использование знаний и умений для решения жизненных задач самого широкого спектра – не только предметно-школьных, но и бытовых. Различного рода образовательные платформы разрабатывают свои собственные инструменты для проведения проверки имеющихся компетенций обучающихся по различным направлениям: читательская, естественно-научная, математическая и финансовая грамотность, креативное мышление, глобальные компетенции. Уровень сформированности функциональной грамотности также оценивается в рамках международной программы по оценке образовательных достижений учащихся PISA – это международное сопоставительное исследование качества образования, в рамках которого оцениваются знания и навыки учащихся школ в возрасте 15 лет [10].

Особое внимание заслуживает уже внедренные метапредметные связи в рамках школьного образования всех уровней. Стоит подчеркнуть, формирование метапредметных связей является требованием образовательных стандартов, применяемых и актуальных в данное время. Специфика географии как учебного предмета заключается в том, что эта наука является метапредметной изначально: изучая географию, обучающиеся постоянно сталкиваются с необходимостью применять информацию, полученную из различных источников и, в частности, других наук и дисциплин (физика, астрономия, биология, химия, математика, иностранные языки и другие) [4].

Школьное образование не является изолированным образованием. В современном конкурентном обществе существует запрос на непрерывное образование – получение образования в течении всей жизни. Увеличение образовательного потенциала личности, повышает его возможности при трудовой и социальной адаптации в быстро меняющемся мире. Поэтому важно уже в школьном возрасте формировать у ребенка привычку к постоянному обучению, совершенствованию способностей, раскрытию имеющегося потенциала [3].

Ещё недавно дистанционное обучение в общеобразовательных учебных заведениях применяли редко и в исключительных случаях, но в настоящее время ситуация кардинально изменилась. Спрос на специалистов, способных организовать образовательное пространство и предоставлять образовательные услуги в дистанционном формате, возрастает с каждым днем [5]. А.А. Андреев, профессор Московского финансово-промышленного университета «Синергия», усматривает зарождение новой педагогической науки. По его мнению, именно эта новая «электронная педагогика» должна изучать процессы и явления, которые происходят в ИКТ-насыщенных областях педагогики [1].

Дистанционное обучение в глобальном общемировом масштабе в последнее время приобретает всё большую популярность, которая растет из года в год. Однако, Российская Федерация занимает лишь 71 место из 75 наиболее развитых стран в рейтинге по использованию и доступности новых технологий в области образования. Доля дистанционного обучения на рынке образовательных услуг в нашей стране составляет порядка 15% от общего. Неотлаженная законодательно-правовая база, которая по своей сути должна являться основой, напротив, на сегодняшний день является главной причиной замедления процесса активного развития и внедрения дистанционного обучения. Это, в свою очередь, порождает проблемы другого характера, такие как отсутствие единой системы дистанционного образования, сложность разработки и внедрения обучающего материала, систем контроля обучения, трудности привлечения (регистрации) обучающихся на вновь организованные обучающие платформы [7].

Дистанционное обучение, при всех его неоднозначностях, является наиболее адекватным процессом реализации принципа непрерывного образования. Предпочтение сегодня отдается интернет-технологиям [2]. Такой способ обучения будет способствовать наиболее оптимальному, по скорости и качеству, переходу образовательных организаций к метапредметному подходу. Данный подход повышает интерес к группе смежных дисциплин, является источником для научных проектов, исследований и творческой деятельности как учеников, так и учителей, преподавателей. У будущих выпускников вырабатываются умения и навыки переносить знания из одной сферы науки в другую. Тем самым реализуется компетентностный подход в образовании [6].

Имеющиеся сегодня инструменты для проведения оценки качества получаемых обучающимися знаний, при их правильном подборе, повышают заинтересованность и вовлечение в образовательный процесс, позволяют воплощать в жизнь методики, существование которых было бы невозможным при «классическом» обучении.

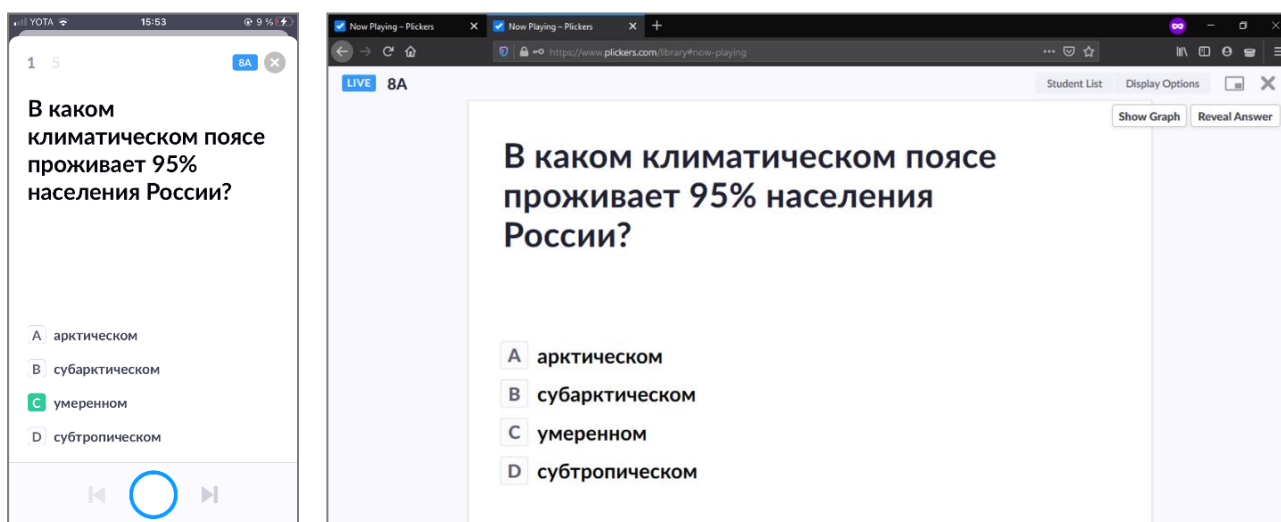


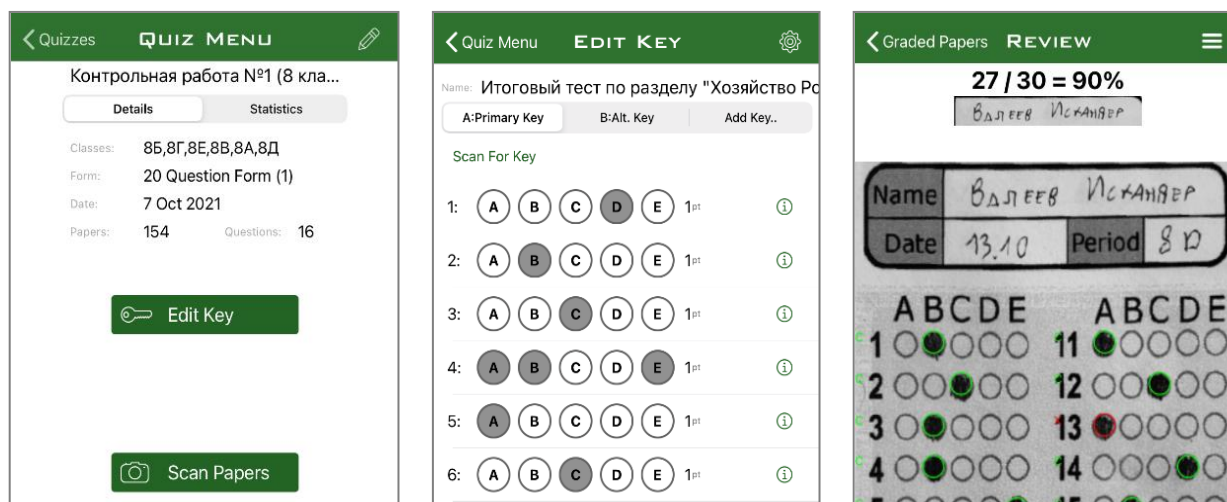
Рис. 1. В режиме реального времени запущенный на смартфоне вопрос (слева) и его отображение в режиме реального времени (справа)

Примером системы интерактивного тестирования, при дистанционном обучении, является

Pickers, которая позволяет проводить фронтальные опросы учеников в режиме реального времени, с дублированием вопроса на экране (режим Live View) (рис.1) и отображением результатов сразу по завершении выполнения всех заданий.

Систему интерактивного онлайн тестирования Pickers рекомендуется использовать для проведения экспресс-тестирования [11].

Одним из новейших программных средств, способных работать при минимальной технической подготовке и оснащённости учителя, является ZipGrade – это мощный инструмент, который позволяет мгновенно оценить и проанализировать результаты работ тестового характера (рис.2). Сервис не требует заполнения электронных форм для текста заданий – достаточно загрузить уже имеющиеся варианты заданий в PDF формате и



а б в

Рис.2. Интерфейс приложения с выбранным тестом (а), отображение раздела для внесения ключа к тесту (б), пример отсканированного приложением выполненной работы ученика (в)

прописать верные ответы и баллы за них. Мало того, сервис не требует регистрации ни со стороны преподавателя, ни со стороны ученика. Но при прохождении таковой, аналитический функционал значительно расширяется [12].

Онлайн инструменты на сайте onlinetestpad.com позволяют проводить тестирование по 17 типам вопросов, что покрывает почти все запросы учителя-предметника. Преимуществом данного ресурса является не столько быстрота проводимых проверочных работ и автоматическая оценка результатов, столько широкий функционал. Применение заданий с пустыми полями для ответов позволяют проверить не только знание самих объектов и явлений, но и правильное их написание, орфографию и пунктуацию – метапредметность с группой языковых дисциплин. Наличие возможности внедрения изображений позволяет проводить проверку знаний объектов на карте (географическая номенклатура). Этот инструмент, по своему функционалу, приближается к полноценной дистанционной образовательной платформе – её составной части в плане проверки усвоения материала.

Если описанные выше технологии разрознены, имеют дифференцированное расположение в глобальной сети Интернет, большой, но при этом ограниченный функционал – все они лишь направлены на контроль знаний. Для полноценной дистанционной образовательной среды необходимо размещение теоретического и практического материала. Самым оптимальным, во многих отношениях, признана система управления курсами Moodle, также известна как система управления обучением или виртуальная обучающая среда [9]. Данная платформа, которая распространяется бесплатно, покрывает практически весь спектр потребностей, которые могут возникнуть у преподавателей и обучающихся не только в рамках школьного обучения, но и в системе высшего образования (рис.3).

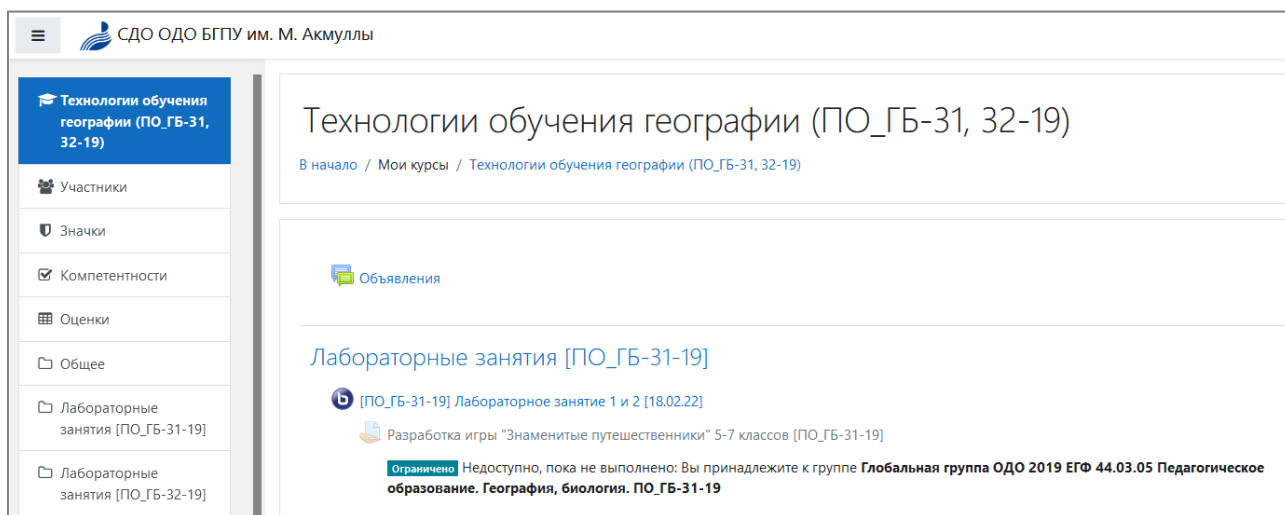


Рис.3 – Интерфейс СДО БГПУ им. М. Акмуллы на платформе Moodle

Система дистанционного обучения (СДО) Moodle может быть размещена непосредственно на компьютере (сервере) образовательной организации или посредством веб-хостинга. Производительность аппаратной составляющей и объем виртуального хранилища напрямую зависят от количества обучающихся в СДО. Несмотря на все связанные с этим расходы, нельзя недооценивать получаемую от СДО образовательную выгоду: весь образовательный процесс происходит на единой площадке, ученикам (как и их родителям) и учителям нет необходимости создавать множество учетных записей на различных сайтах, обучение сотрудников производится под конкретную единую образовательную среду, гибкий интерфейс с возможностью брендинга под конкретную организацию, большое количество уже имеющихся инструкций и инструментов для преподавателей и обучающихся, а так же многое другое, которое сложно перечислить в рамках данной статьи.

Таким образом, переходя в цифровую образовательную среду, образовательные организации отдают своё предпочтение СДО Moodle, которая отвечает многим образовательным требованиям, не требует лицензионных отчислений за использование, масштабируется под запросы конкретных потребителей и имеет обширную базу пользователей как на российском рынке, так и в других странах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А.А. К вопросу об электронной педагогике [Электронный ресурс] // Cloud of science. 2013. №1. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/k-voprosu-ob-elektronnoy-pedagogike>
2. Андреев А.А., Солдаткин В. И. Дистанционное обучение и дистанционные образовательные технологии [Электронный ресурс] // Cloud of science. 2013. №1. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/distantcionnoe-obuchenie-i-distantcionnye-obrazovatelnye-tehnologii>
3. Андреева А.Ф. Система непрерывного образования [Электронный ресурс] // Система ценностей современного общества. 2013. №29. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/sistema-nepreeryvnogo-obrazovaniya>
4. Колосова В.М. Пути формирования читательской грамотности в процессе обучения [Электронный ресурс] // Вестник науки. 2022. №2 (47). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/puti-formirovaniya-chitatelskoy-gramotnosti-v-protsesse-obucheniya>
5. Красовская Л.В. Использование информационных технологий в образовании [Электронный ресурс] / Л.В. Красовская, Т.И. Исабекова // Научный результат. Педагогика и психология образования. 2017. №4 (14). – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/ispolzovanie-informatsionnyh-tehnologiy-v-obrazovanii>

6. Крепс Т.В. Междисциплинарный подход в исследованиях и преподавании: преимущества и проблемы применения [Электронный ресурс] // Научный вестник Южного института менеджмента. – 2019. – №1. – С. 115-120. –Режим доступа: <https://doi.org/10.31775/2305-3100-2019-1-115-120>
7. Молчанова Е.В. К вопросу о современном дистанционном образовании [Текст] / Е.В. Молчанова // Теоретические и практические проблемы современного образования: материалы II Международной научн.-практ. конф. – Краснодар: НЧОУ ВПО «Кубанский социально-экономический институт», 2014. – N 11. – С. 56-59.
8. Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования [Текст]: приказ Министерства просвещения РФ от 31.05.2021 N 287 // Официальный интернет-портал правовой информации <http://pravo.gov.ru>, 05.07.2021.
9. Полат Е.С. Новые педагогические и информационные технологии в системе образования [Текст]: учебное пособие / Е.С. Полат и др.; под ред. Е.С. Полат. – 3-е изд., испр. И доп. – М.: Академия, 2008. – 268 с.
10. Что такое функциональная грамотность и как её оценивать? [Электронный ресурс] // Газета «Вести образования» / 1 декабря 2021. – Режим доступа: https://vogazeta.ru/articles/2021/12/1/city_education/18673-chto_takoe_funktsionalnaya_gramotnost_i_kak_eyo_otseivivat
11. Шишков Д.С. Особенности организации учебного процесса с использованием дистанционных образовательных технологий [Текст] / Д.С. Шишков, З.Б. Латыпова // Организация территории: статика, динамика, управление: материалы XVII международной научн.-практ. конф. – Уфа: БГПУ, 2020. – С.172-176.
12. Шишков Д.С. Особенности организации учебного процесса с использованием информационных образовательных технологий [Текст] / Д.С. Шишков, З.Б. Латыпова // Организация территории: статика, динамика, управление: материалы XVIII Всероссийской научн.-практ. конф. – Уфа: БГПУ, 2021. – С.131-135.

*Мамедбейли Э.Г., д-р хим. наук, зав. лаборатории
«Исследование антимикробных
свойств и биоповреждений»*

*Бабаева В.Г., науч. сотр. лаборатории
«Исследование антимикробных свойств и биоповреждений»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

ВИНИЛСОДЕРЖАЩИЕ СУБСТРАТЫ В РЕАКЦИЯХ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

Аннотация. В представленной работе показаны результаты исследований в области синтеза и применения винилсодержащих диенофилов в реакции Дильса-Альдера. Показаны основные закономерности этих реакций, а также основные области применения синтезированных аддуктов. Показаны широкие возможности использования винилсодержащих субстратов в реакциях диенового синтеза

Ключевые слова: реакция Дильса-Альдера, диеновый синтез, винилсодержащие диенофилы, стерео- и региоселективность

Известно, что соединения, содержащие в своем составе винильный фрагмент, являются одними из классических диенофилов в реакции диенового синтеза. С первых дней открытия реакции Дильса-Альдера они стали наиболее востребованными диенофилами в исследованиях этой области. В настоящем обзоре показаны результаты исследований, соучастников в этой области за последние годы.

Так, в работе [1] описаны первые примеры промотируемых кислотой Льюиса реакций Дильса-Альдера (Д-А) винилпиридинов и других винилазааренов с неактивированными диенами. Азаарены, присоединенные к циклогексилу, представляют собой класс субструктур, все большее значение при открытии лекарств. Несмотря на это, термические варианты винилазаареновой реакции Д-А встречаются редко и не применялись для синтеза, а варианты, промотированные кислотой Льюиса, практически не исследованы. Представленная работа устраняет этот пробел и в процессе предоставляет расширенные возможности, значительно более высокие выходы, улучшенную региоселективность и высокие уровни диастереоселективности по сравнению с предыдущими термическими примерами. Эти реакции обеспечивают масштабируемый доступ к каркасам, подобным лекарственным средствам, недоступным с помощью других методов. В более широком смысле, эти исследования устанавливают полезный новый класс диенофилов.

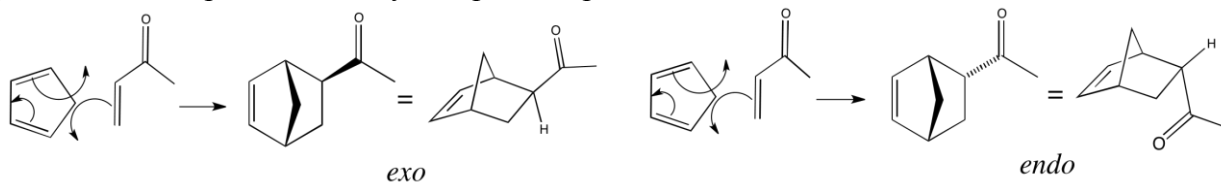


Изучена реакция Д-А винил-, аллил- и фенилэтинилсиланов с тетрафенилциклопентадиеноном [2]. Во всех случаях реакция протекала медленно по сравнению с углеродными аналогами. Распределение продуктов зависит от заместителей на атоме кремния, а также от природы растворителя.

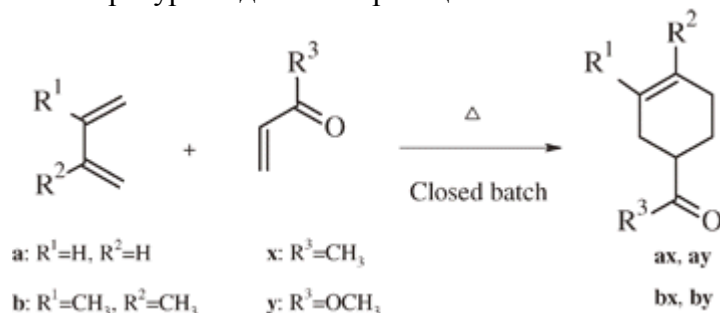
В работе [3] проведена реакция Д-А α -трополон и электронодефицитных диенофилов, вызванная Et_3N или силикагелем. Реакция с высокорекреационноспособным диенофилом N-метилмалеимидом в присутствии Et_3N или силикагели для получения

аддуктов в виде смеси *эндо*- и *экзо*-изомеров. Оба катализатора ускоряли *эндо/экзо*-изомеризацию продукта, а детальное изучение реакции с использованием хинокитиола и N-метилмалеимида показало, что изомеризация протекает по внутримолекулярному пути без ретро-реакции Д-А. Успешные реакции циклоприсоединения были установлены с шестью другими диенофилами: акрилонитрилом, метилакрилатом, этилвинилкетон, диметилфумалатом, диметилмалатом и диметилацетилендикарбоксилатом, и соответствующие аддукты были получены с выходами от хороших до умеренных.

В работе [4] исследована реакция Д-А циклопентадиена с метилвинилкетон, приводящая к образованию двух стереоизомеров по схеме:



Реакции Д-А без растворителя проводились путем нагревания смеси летучего диена, такого как 1,3-бутадиен, изопрен или 2,3-диметил-1,3-бутадиен, и диенофила, такого как метилвинилкетон, метилакрилат или малеиновый ангидрид в закрытом реакторе периодического действия [5]. Высокие выходы продуктов Д-А были получены без использования растворителей и катализаторов за короткое время реакции в большинстве реакций. В частности, несколько реакций диенофилов с 1,3-бутадиеном, известным как диен с низкой реакционной способностью из-за его газообразной формы, также протекали с высокими выходами продуктов Д-А в закрытом реакторе периодического действия в условиях давления реагента. Реакции без растворителя обеспечивали более высокие выходы по сравнению с реакциями в растворителе, поскольку тепло реакции непосредственно приводило к повышению температуры и давления реакции.



Применение винилборанов в качестве диенофилов в реакции Д-А показано в работе [6]

Описан новый более короткий синтез 2-винил-3,4-дигидронафталина [7]. Сообщается о реакциях Д-А этого диена с 4-ацетокси-2-циклопентен-1-оном, 3-броминдан-1-оном и инден-1-оном в условиях высокого давления. Обсуждается двухстадийный синтез циклопента[с]- и индено[с]фенантренонов. Представлен структурный анализ с помощью спектроскопии 1H и ^{13}C ЯМР.

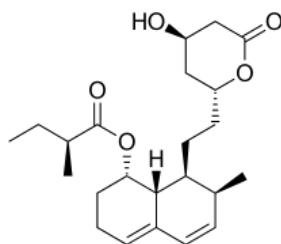
Изучение реакций Дильса-Альдера нескольких 1,2-дизамещенных винилсульфонов с β -метил- β' -моновинилпорфирином показывает, что циклоприсоединения являются высоко региоселективными и что стереохимическим контролем можно управлять, заменяя карбоксиэфирную группу на цианогруппу. группе или путем изменения геометрии диенофила [8].

Ненасыщенные карбазольные каркасы обнаружены в нескольких важных природных и синтетических биологически активных соединениях В работе [9] осуществлен синтез соединений этого типа с использованием межмолекулярной реакции Д-А между 3-винил-1H-индолом и диенофилом с последующей межмолекулярной еновой реакцией между полученным аддуктом Д-А и енофилом. Этот путь был протестирован с использованием 3-

винил-1H-индола, защищенного тозиллом и N-метилмалеимидом в реакции Д-А, за которой последовали реакции ена с рядом енофилов с получением ненасыщенных карбазолов с выходами 50-50%. 60% в две стадии Благодаря использованию органокатализатора, авторам удалось контролировать реакцию Д-А между 3-винил-1H-индолом и N-метилмалеимидом с образованием аддукта Д-А с высоким энантиомерным избытком.

Влияние природы борного фрагмента на реакционную способность и селективность различных диенофилов винилбора в реакции Д-А исследовано с использованием теории функционала плотности и квантовой теории атомов в молекулах [10]. Расчетная реакционная способность диенофилов убывает в ряду винилборан > дигалогенвинилбораны > диалкилвинилбораны ≈ винилбороновая кислота > винилборонаты > винил МИДА боронат ≈ винилтрифторборат. Реакции L-F были слегка *эндо*-селективными из-за более сильного вторичного орбитального взаимодействия С6-В в *эндо*-переходных структурах (TS), оцениваемого по индексу делокализации С6|В. В TS комбинация электронных и стерических факторов снижает *эндо*-селективность. Умеренная *экзо*-селективность, рассчитанная для – реакций Д-А боронатов, объясняется в основном наличием водородной связи между атомом кислорода боронатных фрагментов и одним из кислых атомов водорода метилена циклопентадиена в *экзо*-ПС, что также снижает способность неподеленной пары кислорода отдавать электронную плотность на вакантную орбиталь бора.

Полистереоконтролируемый доступ к гетероциклоаддуктам 4-го типа постоянно улучшается за счет использования нового 4-оксизамещенного 1-оксабутадиена, метил-(Е)-трет-бутоксиметиленпирувата. Полученные в обеих энантиомерных формах с высокой диастереомерной чистотой, эти аддукты приводили к дизащитным 2,4-дидезоксиглюкозе и - глюконолактону как в L-, так и в D-рядах с высокими выходами. Эпимеризация (-)-аддукта посредством внутримолекулярной инверсии Мицунобу дала прямой доступ к лактоновой части (+)-компактина [11].



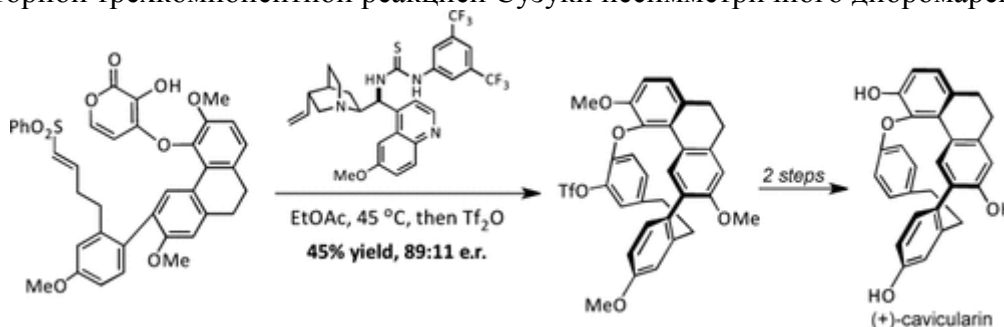
компактин (мевастатин)

Стереоселективный синтез гексагидрохиназолин-2(1H)-онов был достигнут за счет применения методологии диен-трансмиссивного гетеро-Д-А метода к 2-винил-1-аза-1,3-бутадиенам [12]. Кросс-сопряженный 1-азатриен подвергается первоначальной гетеро-реакции Д-А в системе 1-аза-1,3-бутадиена с тозилизоцианатом с образованием [4+2] моноциклоаддукта пиримидинона. Вторая реакция Д-А на богатом электронами 1-амино-1,3-диеновом звене моноциклоаддукта с диенофилами дает гексагидрохиназолин-2(1H)-оны с высокой стереоселективностью.



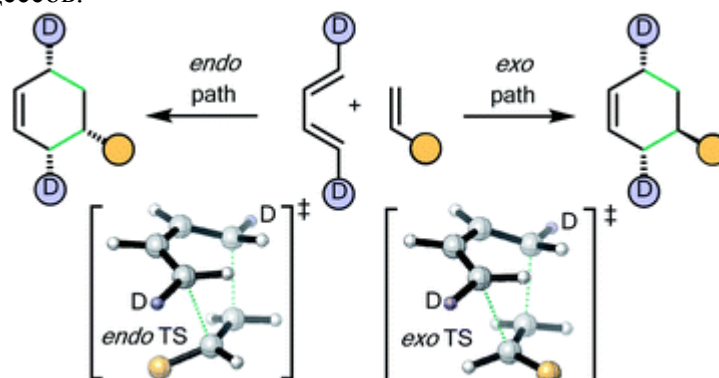
Разработан новый метод синтеза фосфинилзамещенных енонов – 2-оксо-3-алкенилфосфонатов на основе дианиона диэтил-2-оксопропилфосфоната. Еноны служат гетеродиенами в термических реакциях с виниловыми эфирами с образованием 2-алкокси-6-(фосфинилметил)-3,4-дигидро-2Н- пиранов . Катализируемое кислотой расщепление этих циклоаддуктов спонтанно сопровождается внутренней конденсацией с образованием производных 2-фосфинил-2-циклогексен-1-она [13].

Описан полный синтез (+)-кавикулярина [14]. Синтез представляет собой энантио- и региоселективную пирановую реакцию Д-А винилсульфона для построения циклофановой архитектуры природного продукта. Субстрат Д-А был приготовлен региоселективной одnoreакторной трехкомпонентной реакцией Сузуки несимметричного дибромарена.



Винилсульфонамиды с фурановым, карбоциклическим, полуциклическим или ациклическим 1,3-диеновым фрагментом синтезируются с помощью реакции домино-элиминирования-амидирования 2-хлорэтансульфонилхлорида. Внутримолекулярная реакция Д-А этих винилсульфонамидов с термической (толуол, 110°C) или активацией под высоким давлением (дихлорметан, 13 кбар) обеспечивает эффективный доступ к ряду гамма- и дельта-сультамов после 2-3-дневной процедуры синтеза. Энантиоочищенные сультамы легко получают из N-1-фенилэтилзамещенных винилсульфонамидов [15].

Широко распространено мнение, что высокий уровень *эндо*-селективности, наблюдаемый во многих реакциях Д-А, является неотъемлемой чертой трансформации. Вопреки ожиданиям, основанным на этом существующем убеждении, первые экспериментальные реакции Д-А нового 1,3-бутадиена, меченного дейтерием, с широко используемыми монозамещенными алкеновыми диенофилами (акролеином, метилвинилкетон, акриловой кислотой, метилакрилатом, акриламид и акрилонитрил) обнаруживают кинетические отношения *эндо* : *экзо*, близкие к 1 : 1. Малеонитрил, бутенолид, α -метил- γ -бутиролактон и N-метилмалеимид ведет себя иначе, как и метилвинилкетон при катализе кислотой Льюиса. Расчеты CBS-QB3, включающие параметры растворителя и температуры, дают соотношения продуктов *эндо* : *экзо*, которые практически количественно согласуются с этими и более ранними экспериментальными данными. Эта работа [16] бросает вызов предубеждению о врожденной *эндо*-селективности, предоставляя первое экспериментальное свидетельство того, что простейшие реакции Д-А не являются *эндо*-селективными. Тенденции в поведении прослеживаются до стерических и электронных эффектов в переходных структурах Д-А, что дает новое понимание этих фундаментальных процессов.

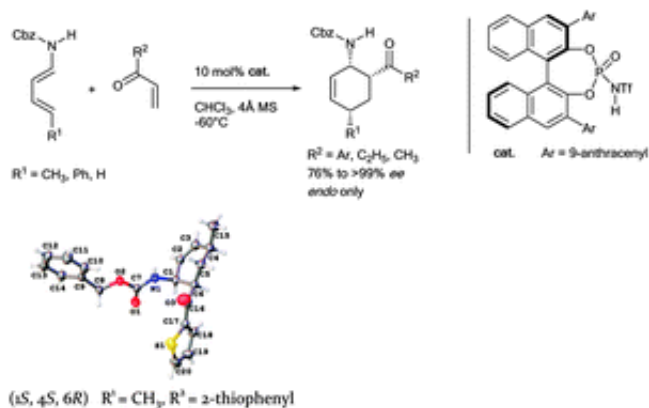


В работе [17] исследована реакция Д-А винилхлорида с бутадиеном.

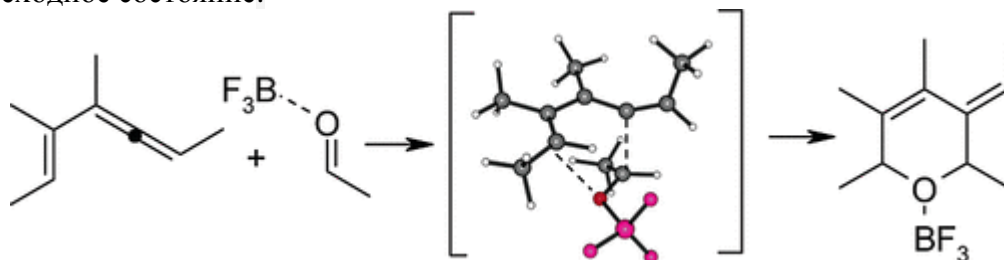
Реакция Д-А 10-аллил-1,8-дихлорантрацена с 2-хлоракрилонитрилом и 1-циановинилацетатом дает исключительно *орто*-изомер, тогда как его реакция с фенилвинилсульфоном дает смесь двух изомерных аддуктов с приоритетом *орто*-изомера. Реакции протекали в микроволновом режиме в ксилоле. Конфигурации этих

изомеров были установлены с помощью спектров ЯМР. Результаты показали, что стерический эффект преобладает над изомерной региоселективностью в реакции Д-А настоящих соединений [18].

Разработана каталитическая асимметричная реакция Д-А арилвинилкетона с 1,3-диенилкарбаматом [19]. Циклогексены, несущие вицинальные амино- и ароильные группы в *цис*-конфигурации, были получены с превосходной ее (>99%) и *эндо* (один диастереомер) селективностью. Абсолютная конфигурация одного продукта Д-А была однозначно подтверждена с помощью рентгеноструктурного анализа. Структура переходного состояния была предложена на основе расчетов DFT.



Экспериментально и теоретически изучена гетеро-реакция Дильса-Альдера виниловых алленов и альдегидов в присутствии кислоты Льюиса [20]. Различные замещенные виниловые аллены и альдегиды использовали для получения информации о структурных требованиях реакции. Теоретические расчеты с использованием теории функционала плотности показывают, что реакция протекает через сильно асинхронное полярное переходное состояние.

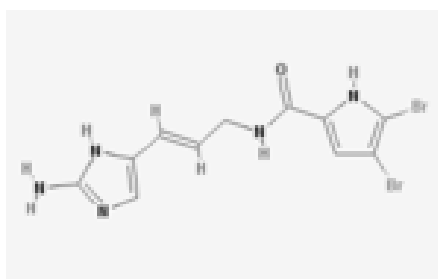


Показано [21], что заметное повышение скорости достигается за счет использования катализатора со слабой кислотой Льюиса, такого как хлорид или бромид цинка, в гетерореакциях Д-А 2-оксо-3-алкенилфосфонатов в качестве легко енолизируемых 1-окса-1,3-диенов с виниловыми эфирами. С хорошими выходами получают высоко *эндо*-селективные циклоаддукты, 2,4-*цис*-3,4-дигидро-2*H*-пираны.

В работе [22] проведено экспериментальное и теоретическое исследование реакционной способности и механизма некатализируемой и катализируемой реакции Поварова получения 4-этоксид-2,3,4,4а-тетрагидро-2-фенилхинолина как биологически активного производного хинолина. Оптимизация экспериментальных условий показывает, что использование катализатора, а именно кислоты Льюиса с группой, высвобождающей электроны, создает наилучшие экспериментальные условия для этого типа реакции. Химическая структура характеризовалась обычными спектроскопическими методами. Готовое производное хинолина также был протестировано *in vitro* на антибактериальную активность, которая проявляет умеренную ингибирующую активность против кишечной палочки и золотистого стафилококка. Исследовали антиоксидантную активность *in vitro* путем оценки их реакции с радикалом 1,1-дифенил-2-пикрилгидразил DPPH, которая выявляет высокую реактивность. Расчетное исследование выполнено на реакции Д-А

алгоритма с использованием уровня теории B3LYP/6-31G(d,p). Концептуальные индексы реактивности DFT объясняют экспериментально наблюдаемую реакционную способность и *meta*-региоселективность. Оба катализатора усиливают реакционную способность имина, способствующая образованию *meta*-региоизомеров с низкой энергией активации, и они меняют механизм на высокосинхронный для кислоты Льюиса и на ступенчатый для кислоты Льюиса. кислота Бренстеда. Реакция имина с аллиловым спиртом не дает никакого продукта, что требует высокой энергии активации.

Исследована последовательность реакция Д-А/перегруппировка на пути к ряду димеров ороидина [23]. Чтобы получить доступ к полностью замещенному ядру этих молекул, в качестве диенов требовались 1',2'-дизамещенные 4-винилимидазолы. Описано получение ряда 4-винилимидазолов, содержащих заместители в винильной части, путем гидроалюминирования/электрофильного захвата или гидросилилирования. Эти производные подвергаются реакциям Д-А с *N*-фенилмалеимидом с получением производных тетрагидробензимидазола. Циклоаддукты, полученные из галогензамещенных систем, обычно подвергаются отщеплению, что приводит к соответствующему дигидробензимидазолу, тогда как силильные и станильные производные дают соответствующий 4-замещенный тетрагидробензимидазол.



ороидин (алкалоид)

В работе [24] показана высокая реакционная способность, регио- и эндо-селективность винилборанов в реакциях Д-А.

Новое биоортогональное циклоприсоединение 5-арилиденпроизводных 1,3-диметилбарбитуровой кислоты в виде 1-окса-1,3-бутадиенов и винилтиоэфира в качестве диенофила было применено для визуализации внутри живых клеток [25]. Реакция высокопродуктивная, селективная и быстрая в водной среде. Предлагаемое производное 1-окса-1,3-бутадиена, конъюгированное с флуорохромом FITC, избирательно и быстро метит раковые клетки, предварительно обработанные диенофилом-таксолом. Константы скорости второго порядка k_2 для различных предложенных биоортогональных циклоприсоединений оцениваются в диапазоне от $0,9 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ до $1,4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, что намного лучше, чем в случае TQ-лигирования первого поколения (*o*-хинолинонхинонметид и лигирование винилтиоэфира, $k_2 = 1,5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) и сравнимо или лучше, чем для TQ-лигирования второго поколения ($k_2 = 2,8 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$). Константы скорости k_2 предлагаемых реакций лигирования находятся в диапазоне констант скорости k_2 для тетразинов и норборненов или тетразинов и циклопропен. Эти результаты показывают, что эта химия подходит для экспериментов по визуализации *in vitro*.

Ab initio расчеты молекулярных орбиталей использовались для исследования структуры и энергетики реагентов и переходных состояний реакций Д-А между циклопентадиеном и этиленом, изопреном, циклопентадиеном, акрилонитрилом и метилвинилкетон (MVK). Оптимизация геометрии была выполнена с расчетами как RHF/3-21G, так и RHF/6-31G*, и энергии были рассчитаны на уровне MP3/6-1G**/6-31G* в каждом случае. Расчеты частот колебаний позволили рассчитать энтальпии и энтропии активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Davis A. Vinylazaarenes as dienophiles in Lewis acid-promoted Diels–Alder reactions / A. Davis, J. Lowe, M. Hilinski // Chemical Science. – 2021. – Vol. 12, N 4. – pp. 15947-15952.

2. Freeburger M.E. Vinyl-, allyl-, and phenylethynylsilanes. Effect of silicon on their reactions as dienophiles and the synthesis of phenylated phenyl- and benzylsilanes / M.E. Freeburger, L. Spialter // *J. Org. Chem.* – 1970. – Vol. 35, N 3. – pp. 652-657.
3. Okamura H. Diels-Alder reaction of α -tropolone and electron-deficient dienophiles prompted by Et_3N or silica gel: a new synthetic method of highly functionalized homobarrelenone derivatives / H. Okamura, I. Hiroki, T. Hamada, T. Iwagawa // *Tetrahedron* – 2009. – Vol. 65, N 51. – pp. 10709-10714.
4. Sauer J. Reaction of cyclopentadiene with methyl vinyl ketone // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 1967. – Vol. 6. – pp. 16-33.
5. Sun D. Solvent-Free Diels–Alder Reaction in a Closed Batch System / D. Sun, F. Sato, Y. Yamada, S. Satoshi // *Bulletin of Chemical Society of Japan.* – 2013. – Vol. 86, N 2. – pp. 276-282.
6. Singleton, D. Vinylboranes as Diels-Alder dienophiles // *ChemInform.* – 2010. – Vol. 28, N 46. – pp. 131-136.
7. Minuti L. High Pressure Diels-Alder Reactions of 2-Vinyl-3,4-Dihydronaphthalene. Synthesis of Cyclopenta[c]- and Indeno[c]Phenanthrenones / L. Minuti, A. Taticchi, E. Gacs-Baitz, A. Marrocchi // *Tetrahedron.* – 1995. – Vol 51, N 32. – pp. 8953-8958.
8. Him P-Y. Regioselective and Stereoselective Diels-Alder Reactions of Unsymmetrical 1,2-Disubstituted Vinyl Sulfones with a Monovinylporphyrin / P-Y. Him, T-P. Wijesckera, D. Dolphin // *ChemInform.* – 2010. – Vol. 25, N 34. – pp. 342-348.
9. Cowell J. Diels-Alder/ene reactions of 3-vinyl-1H-indoles : rapid synthesis of unsaturated carbazoles and pyradazino[3,4-b]indoles // *Chemistry.* – 2014. – N 3. – pp. 245-249
10. Vallejos M. Reactivity and selectivity of boron-substituted alkenes in the Diels-Alder reaction with cyclopentadiene. A study of the electron charge density and its Laplacian / M. Vallejos, N. Grimbiat, S. Pellegrinnet // *J. Phys. Chem. A.* – 2014. – Vol. 118, N 29. – pp. 5559-5570.
11. Dujardin G. An Improved Dienophile-Induced Access to Enantiopure 2,4-Dideoxysugar Lactones via Hetero Diels-Alder Reaction: Synthesis of the (+)Lactone Moiety of Compactin / G. Dujardin, S. Rossignol, E. Brown // *ChemInform.* – 2010. – Vol. 29, N 35. – pp. 1983-1987.
12. Kobayashi S. The diene-transmissive hetero-Diels–Alder reaction of 2-vinyl α,β -unsaturated aldimines: stereoselective synthesis of hexahydroquinazolin-2-ones / S. Kobayashi, K. Kudo, A. Ito, S. Hirama // *Organic and Biomolecular Chemistry.* – 2014. – Vol. 12, N 24. – pp. 4061-4064.
13. Wada E. New Synthesis of 2-Oxo-3-alkenylphosphonates and Hetero Diels–Alder Reactions with Vinyl Ethers Leading to 5-Substituted 2-Phosphiny 1-2-cyclohexen-1-ones / E. Wada, K. Shuji, T. Otohiko // *Bulletin of Chemical Society of Japan.* – 1989. – Vol. 62, N3. – pp. 860-868.
14. Zhao P. Enantioselective and Regioselective Pyrone Diels–Alder Reactions of Vinyl Sulfones: Total Synthesis of (+)-Cavicularin / P. Zhao, C. Beaudry // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2014. – Vol. 53, N 39. – pp. 10500-10503.
15. Rogachev V.O. Thermal and high pressure intramolecular Diels-Alder reaction of vinylsulfonamides / V.O. Rogachev, P. Metz // *Nat, Protocol.* – 2006. – Vol. 1, N 6. – pp. 3076-3087.
16. Lording, W. The simplest Diels–Alder reactions are not *endo*-selective / W. Lording, T. Fallon, M. Sherburn, M. Raddon-Row // *Chemical Science.* – 2020. – Vol. 11, N 43. – pp. 11915-11926.
17. Matsudo, S. Diels-Alder Reaction of Vinyl Chloride with Butadiene / S. Matsuda, S. Kikkawa, S. Motomura, S. Fukushima // *Journal of the Society of Chemical Industry of Japan.* – 1966. – Vol. 69, N 2. – pp. 248-252.
18. Mujeeb S. Substituent Effects on Regioselectivity of the Diels-Alder Reactions: Reactions of 10-Allyl-1,8-dichloroanthracene with 2-Chloroacrylonitrile, 1-Cyanovinyl Acetate and Phenyl Vinyl Sulfone / S. Mujeeb, U. Karama // *Journal of Chemistry.* – 2016. – Vol. 34. – pp. 1-5.
19. Kong L. Catalytic asymmetric Diels–Alder reactions involving aryl vinyl ketone / L. Kong, X. Han, J. Peng // *Chemical Communications.* – 2014. – Vol. 50, N 91. – pp. 14113-14116.

20. Regas D. Hetero Diels–Alder Reaction of Vinyl Allenes and Aldehydes. An Experimental and Computational Study / D. Regas, J. Ruiz, M. Afonso, J. Palenzuela // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, N 24. – pp. 9153-9164.
21. Eiji W. Lewis Acid-Catalyzed Hetero Diels–Alder Reactions of Readily Enolizable 1-Oxa-1,3-dienes, 2-Oxo-3-alkenylphosphonates, with Vinyl Ethers / W. Eiji, K. Shuji, T. Otohiko // *Chemistry Letters.* – 1989. – Vol. 18, N 4- pp. 675-678.
22. Lamri S. The Role of the Catalyst on the Reactivity and Mechanism in the Diels–Alder Cycloaddition Step of the Povarov Reaction for the Synthesis of a Biological Active Quinoline Derivative: Experimental and Theoretical Investigations / S. Lamri, A. Heddami, M. Kara, W. Yahia // *Organics.* – 2021. – N 2. – pp. 57-71.
23. Ray A. Preparation and Diels-Alder reactions of 1'-heterosubstituted vinylimidazoles / A. Ray, S. Mukherjee, J. Das, M. Bhandari // *Tetrahedron Letters.* - 2015. – Vol. 56, N 23. – pp. 3518-3522.
24. Martinez J. High reactivity, regioselectivity, and endo-stereoselectivity of vinyl boranes in Diels-Alder reactions /J. Martinez, D. Singleton // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1990. – Vol. 112, N20. – pp. 7423-7424.
25. Bazan B. Application of bioorthogonal hetero-Diels–Alder cycloaddition of 5-arylidene derivatives of 1,3-dimethylbarbituric acid and vinyl thioether for imaging inside living cells / B. Bazan, A. Palasz, L. Skalniak, D. Ciez // *Organic and Biomolecular Chemistry.* – 2021. – Vol. 19, N 27. – pp. 6045-6058.
26. Jorgensen W. Ab initio study of Diels-Alder reactions of cyclopentadiene with ethylene, isoprene, cyclopentadiene, acrylonitrile, and methyl vinyl ketone /W. Jorgensen // *J. Amer. Chem. Soc.* -1993. – N 5. – pp. 1236-1241.

*Мамедбейли Э.Г., д.х.н., профессор
Эфендиева К.М., н.с. лаборатории
«Исследование антимикробных свойств и биоповреждений»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

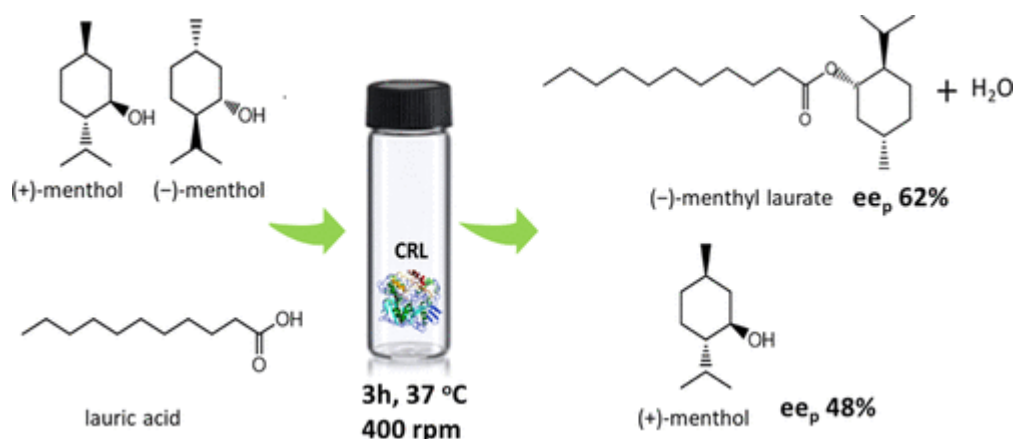
ПРИМЕНЕНИЕ МЕНТОЛСОДЕРЖАЩИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ

Аннотация. В представленной статье рассмотрены результаты исследований в области синтеза и применения глубоких эвтектических растворителей на основе (-)-ментола. Показаны перспективы их применения в фармацевтике, биомедицине, фармакологии и других областях. Отмечено значение этих растворителей для применения в органическом и биоорганическом синтезе.

Ключевые слова: эвтектические смеси, ионные жидкости, растворители, ментол, тимол

В работе [1] оценено поведение твердо-жидкостного равновесия и способность к экстракции жидкость-жидкость глубоких эвтектических растворителей (DES), содержащих: (а) тимол и L-ментол и (b) триоктилфосфиноксид (ТОРО) и L-ментол. Коэффициенты распределения (KD) были определены для растворенных веществ, относящихся к двум случаям биопереработки, включая муравьиную кислоту, леволиновую кислоту, фурфурол, уксусную кислоту, пропионовую кислоту, масляную кислоту и L-молочную кислоту. В целом, для обоих случаев увеличение KD наблюдалось для обоих DES для кислот, увеличивающихся в размере и, следовательно, гидрофобности. Было замечено, что фурфурол, будучи наиболее гидрофобным, извлекает самую высокую KD (для DES (а) $14,2 \pm 2,2$ и (b) $4,1 \pm 0,3$), а KD молочной кислоты был мал, независимо от DES (DES (а) $0,5 \pm 0,07$ и ДЭС (б) $0,4 \pm 0,05$). KD кислот для ТОРО и L-ментолового DES находились в тех же пределах, что и для традиционных ТОРО-содержащих составных растворителей, в то время как для тимолового/L-ментолового DES в отсутствие функциональности основания Льюиса наблюдалась меньшая KD. Селективность разделения муравьиной и леволиновой кислот для двух исследованных ДЭС различалась из-за кислотно-основного взаимодействия фосфиновой группы. Тимоловый и L-ментоловый DES был селективен в отношении леволиновой кислоты ($S_{ij} = 9,3 \pm 0,10$), а ТОРО и L-ментоловый DES был селективен в отношении молочной кислоты ($S_{ij} = 2,1 \pm 0,28$).

Ферментативная этерификация является эффективным способом разделения рацемических смесей и, таким образом, имеет большое значение для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности. Все процессы, задействованные в этой методологии, должны быть экологически безопасными, биосовместимыми, быстрыми и экономически эффективными. Использование растворителей глубокой эвтектики (DES) может соответствовать всем этим показателям. В этой работе [2] авторы сообщают об использовании DES в ферментативной этерификации ментола, одного из самых продаваемых ароматизаторов и ароматизаторов во всем мире. Твердый *рац*-ментол смешивали с твердой лауриновой кислотой в различных молярных соотношениях, получая жидкий ДЭС при комнатной температуре или немного выше. *Рац*-ментол и лауриновая кислота являлись компонентами ДЭС, а также субстратами реакции этерификации. DES реагировал быстро при добавлении липазы *Candida rugosa*, и превращения *рац*-ментола достигали 44% через 3 часа реакции, а энантиомерный избыток продукта составлял 62%. Ферментативная активность зависела от молярного соотношения субстратов, а также от активности воды в ДЭС. Использование DES в сочетании с ферментами прокладывает путь для эффективных и более устойчивых биокаталитических процессов.



Отмечается, что химические свойства сверхтяжелых элементов относительно неизвестны из-за их короткого периода полураспада и сложности производства. При подготовке к будущему эксперименту по изучению химических свойств элемента 113 были использованы методы разделения для изучения поведения его гомологов In и Tl. В предыдущей работе изучалась жидкостно-жидкостная экстракция радиоактивного ^{201}Tl ($t_{1/2} = 3,04$ сут) из различных концентраций HCl в смесь ментола и лауриновой кислоты с образованием так называемого глубокого эвтектического растворителя (ДЭС). Эта работа [3] посвящена влиянию добавления экстрагента, бис(2-этилгексил)фосфата (ГДЭГФ), в ДЭС на эффективность извлечения таллия. Экстракция Tl (I) в целом была плохой как с добавлением ГДЭГФ, так и без него. Напротив, ^{111}In ($t_{1/2} = 2,80$ сут) показал значительную экстракцию при использовании ГДЭГФ, добавленного к тому же ДЭС. Это различие в поведении потенциально может быть использовано в будущем эксперименте по химии элемента 113.

Глубокие эвтектические растворители (DES) вызывают все больший интерес в качестве недорогих экстракционных сред. Учитывая их огромные возможности, в работе [4] исследуется экстракция спиртов, а именно этанола, 1-пропанола и 1-бутанола, из водной фазы с использованием двух новых гидрофобных DES при 303,15 K и 1 атм. Препараты DES обладают общим НВА (акцептором водородной связи) с НВД (донором водородной связи, таким как органические кислоты, т.е. лауриновая кислота и декановая кислота) в определенной пропорции. Для синтеза использовали соотношения 2:1 и 1:1 ментол/лауриновая кислота (ДЭС-1) и ментол/декановая кислота (ДЭС-2) соответственно. Наибольшая эффективность извлечения спиртов наблюдалась в присутствии ДЭС-1. После этого модели атомистической молекулярной динамики (МД) также были приняты для понимания механизма извлечения спиртов из воды с использованием этих DES. На основе моделирования МД вычисляются энергии взаимодействия, структурные свойства, такие как радиальные и специальные функции распределения, и динамические свойства, такие как самодиффузия. По результатам моделирования МД был сделан вывод, что ментол или НВА играют жизненно важную роль в экстракции спиртов по сравнению с лауриновой кислотой или декановой кислотой. Кроме того, была разработана технологическая схема разделения и повторного использования как ДЭС, так и спирта с использованием ASPEN plus. Это дало 99,7% и 98,3% извлечения DES и спирта соответственно.

Впервые сообщается об электромембранной экстракции пептидов с использованием глубокого эвтектического растворителя (DES) в качестве жидкой мембраны на подложке (SLM) [5]. DES представляли собой смеси кумарина, камфоры, DL-ментола и тимола. Шестнадцать модельных пептидов экстрагировали из 100 мкл 50 мМ фосфатного буферного раствора (pH 3,0) через SLM и в 100 мкл акцепторного раствора, состоящего из 50 мМ фосфорной кислоты (pH 1,8). Процесс выполняли в 96-луночном формате при 30 В для облегчения выделения положительно заряженных пептидов. Модельные пептиды содержали от трех до 13 аминокислот и значительно различались по кислотно-основным функциональным возможностям и полярности. Мы обнаружили, что чистый DES

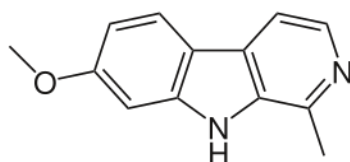
неэффективен для таких пептидов. Однако при добавлении к ДЭС небольшого количества ионного носителя ди(2-этилгексил)фосфата (ДЭГФ) эффективность экстракции увеличилась за счет ионных взаимодействий. С наиболее эффективным SLM; кумарин и тимол, смешанные в молярном соотношении (1:2) с 2,0% (об./об.) ДЭГФ, среднее извлечение через 15 мин составило 55%; пять пептидов экстрагировались с выходом >80%, девять пептидов с выходом в диапазоне 40-80% и два пептида не экстрагировались (выход <5%). Когда время экстракции было увеличено до 45 мин, средний выход экстракции увеличился до 83%.

Целью работы [6] было изучить структурные изменения эвтектической смеси, содержащей каприновую кислоту и ментол, которые обычно используются в фармацевтике. Для этого строили фазовую диаграмму путем количественного смешивания каприновой кислоты и ментола в контролируемых условиях до образования единой жидкой фазы. Готовили эвтектические смеси каприновая кислота:ментол в соотношениях 3:2, 1:4, 1:1, 2:3 и 1:4. Образование водородных связей и конформационные изменения анализировали с помощью ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Микроскопическое изображение было выполнено для регистрации событий фазового перехода при повышении температуры. Показано, что ментол подтвердил целостность структуры гексагонального кольца. Высокая степень уширения ментоловых ОН-групп указывает на образование водородных связей. Изменения полос FTIR, связанные с каприновой кислотой, предполагают нарушение структуры расположения метилена из-за изменений частот полос С-Н. Красное смещение, наблюдаемое в полосе валентных колебаний С=О, подчеркивает образование водородной связи, происходящее между атомом кислорода гидроксильной группы, входящей в состав карбоксильной части каприновой кислоты, и атомом водорода гидроксильной группы ментола. Результаты ДСК указывают на присутствие двух полиморфов комплекса каприновая кислота/ментол. Оба продемонстрировали экзотермы кристаллизации и конформационного изменения в дополнение к двум эндотермам плавления в результате превращения кристаллических компонентов в частично кристаллические из-за образования водородных связей. Авторы сделали вывод о том, что взаимодействие между каприновой кислотой и ментолом приводит к типичному приготовлению глубоких эвтектических систем, которые могут действовать как растворители на природной основе во многих фармацевтических применениях.

Прорывы, достигнутые в области экологически чистых растворителей, способствуют появлению терапевтических глубоких эвтектических растворителей (DES), которые имеют интригующие возможности применения в биомедицинской области. В работе [7] основной целью было раскрыть биомедицинский потенциал гидрофобных DES на основе ментола и насыщенных жирных кислот с различной длиной цепи (например, стеариновой кислоты (SA), миристиновой кислоты (MA) и лауриновой кислоты (LA)). Комплексная стратегия авторов привела к теплофизической характеристике различных составов, что позволяет определить наиболее подходящее молярное соотношение, а также межмолекулярные взаимодействия, лежащие в основе успешного образования DES. Оценка их биологической эффективности также проводилась по отношению к бактериям и клеткам HaCaT. Эта работа дает представление о будущем использовании DES на основе ментола и SA в перевязочных материалах для ран.

Природные растворители глубокой эвтектики, состоящие из двух или более натуральных продуктов, в настоящее время считаются экологичными и устойчивыми альтернативами традиционным растворителям и ионным жидкостям из-за значительных преимуществ низкой стоимости, простоты приготовления и гипотоксичности. В работе [8] были приготовлены три вида новых гидрофобных природных растворителей глубокой эвтектики на основе натуральных отдушек, DL-ментола и анисового спирта, которые были использованы для извлечения гармина из водной фазы. Различия молярных соотношений сырья в препарате приводят к различию в водородных связях полученных продуктов. Водородная связь является основной движущей силой, лежащей в основе

экстракции, что может быть продемонстрировано термодинамическим анализом. Природный растворитель глубокой эвтектики с молярным соотношением DL-ментола и анисового спирта 1:1 проявляет высокую экстракционную способность по гармину, оптимальные условия экстракции: время экстракции 5,0 мин, pH 8,0 и объемное соотношение фаз (объем водной фазы : объем фазы экстрагента) 50:1 соответственно. Кроме того, предлагаемый природный растворитель глубокой эвтектики может быть легко рециркулирован путем регулирования pH водной фазы и может быть повторно использован не менее пяти раз посредством обратной экстракции. Эти результаты показывают, что природные глубокие эвтектические растворители на основе отдушек являются идеальными экстракционными растворителями для эффективной экстракции биоактивных соединений.



алкалоид гармин

Эвтектическая система представляет собой смесь или раствор, ингредиенты которого одновременно затвердевают или разжижаются. Таким образом, эвтектическая смесь представляет собой уникальную композицию из двух (или более) компонентов, которая имеет более низкую температуру кристаллизации или точку плавления. Целью исследования [9] было приготовление и характеристика эвтектических систем, содержащих ментол, борнеол, камфору и этил-5-метил-2-(1-метилэтил)циклогексанкарбоксамид (WS-3). Ментол способен образовывать жидкую эвтектику при комнатной температуре с камфорой в соотношении 8:2, 7:3, 6:4 и 5:5, тогда как ментол и борнеол в соотношении 8:2 и 7:3, ментол и WS-3 в соотношении 6:4 и 1:1. Реологическое поведение всех жидких эвтектических систем было ньютоновским течением, поверхностное натяжение которых находилось в диапазоне 28-29 мН/м. По измерению краевого угла все жидкие эвтектические системы были классифицированы как имеющие высокую смачиваемость стеклянной пластиной. Подходящей жидкой эвтектической системой для дальнейшего применения в качестве жидкого носителя для инъекционных активных соединений была 1:1 ментол:камфора из-за ее самой низкой вязкости. ИК-спектры свидетельствовали об отсутствии химического взаимодействия этих двух материалов в выбранной жидкой эвтектической смеси.

Структурные и динамические свойства бинарной смеси ментола (МЭН) и жирных кислот (ЖК) исследовали с помощью моделирования молекулярной динамики [10]. Основное внимание уделялось взаимосвязи структурно-динамических свойств эвтектических смесей МЭН и ТВС с разным молярным процентным содержанием ЖК. Структурные свойства эвтектических смесей были охарактеризованы путем расчета комбинированных функций распределения (CDF), функций радиального распределения (RDF) и функций углового распределения (ADF), а также сети водородных связей между частицами и функций пространственного распределения (SDF). Дальнейшее взаимодействие между молекулами ментола и каприловой кислоты было подтверждено результатами этих анализов. Также, транспортные свойства смесей исследовали с использованием среднеквадратичного смещения (СКО) центров масс частиц, коэффициентов самодиффузии и динамики векторной переориентации (ВДП) связей. Результаты моделирования показали, что межмолекулярные взаимодействия оказывают существенное влияние на динамические свойства частиц.

Глубокие эвтектические растворители (ГЭС), обладающие гидрофобностью, были синтезированы из различных карбоновых или жирных кислот и ментола для удаления бисфенола А, микрозагрязнителя, присутствующего в водных средах, путем жидкостно-жидкостной экстракции [11]. Концентрацию бисфенола А измеряли количественно с

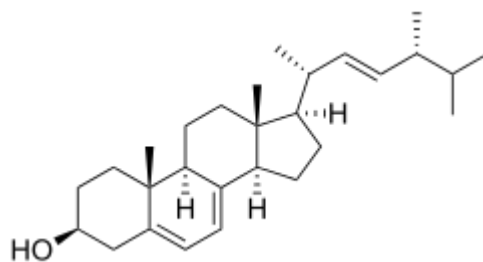
помощью УФ-видимой спектроскопии. Структуру и свойства ДЭС исследовали с помощью ИК- спектроскопии с преобразованием Фурье и ¹Ядерно-магнитно-резонансная спектроскопия Н и взаимодействие цефалического соединения были исследованы. ДЭС с ментол-пропионовой кислотой и ментол-муравьиной кислотой обеспечили удовлетворительную эффективность экстракции, а некоторые параметры, включая тип и объем, скорость перемешивания и время процедуры экстракции, были оптимизированы. Отличные показатели извлечения бисфенола А 98,2–99,0 % были получены в оптимизированных условиях.

С использованием экспериментальных и расчетных методов подробно исследованы структурные свойства и несвязывающие взаимодействия растворителя глубокой эвтектики (ГЭС) на основе ментола [12]. Масс-спектрометрический анализ подтвердил образование 1:1 L-ментол/уксусная кислота. Молекулярно-динамическое моделирование было использовано для определения энергетически наиболее выгодных конформеров кластера 1:1 L.-система ментол/уксусная кислота. Теория функционала плотности на уровне теории ω B97XD/6-311G (d,p) применялась для оптимизации изолированных структур и расчета их термодинамических свойств. Для образцов были проанализированы как экспериментальные, так и расчетные ИК-спектры. Кроме того, были измерены спектры колебательного кругового дихроизма (VCD) образцов, чтобы доказать передачу хиральности. Анализ главных компонент (PCA) был использован для того, чтобы сделать интерпретацию данных более наглядной. Все анализы спектральных данных и выяснение наноструктуры подтвердили спонтанное образование ДЭС за счет образования прочной водородной связи. Экспериментальный сольватохромизм и вычисленные промежутки между наивысшей занятой молекулярной орбиталью и наименьшей незанятой молекулярной орбиталью подтвердили правильность рассуждений. Кроме того, сравнительный VCD и ИК-спектральный анализ ясно показали передачу хиральности от хирального ментола к ахиральной уксусной кислоте. Это исследование предполагает, что различные методы, такие как масс-спектрометрия, ИК, сольватохромизм и компьютерный ИК-ПХД, могут быть полезными и важными инструментами для выяснения наноструктуры и несвязывающих взаимодействий DES. VCD можно использовать в качестве отличного дополнительного метода к ИК-спектроскопии для DES на основе хиральных молекул.

Из-за ограниченного количества и несмешиваемости с водой гидрофобных глубинных эвтектических растворителей (ГЭС) требуются новые методы расширения репертуара и настройки свойств этих растворителей. В этой работе [13] ментол был смешан с органическими кислотами или спиртами для получения девяти hDES, все из которых свободно смешивались друг с другом. Три из hDES, *vis.* ML, MB и MT (содержащие ментол в сочетании с леволиновой кислотой, 1,3-бутандиолом и *трет*-бутанолом соответственно) были выбраны как наименее или наиболее неполярные растворители. Два и три из этих hDES были смешаны в равных объемных соотношениях для получения трех бинарных смесей (а именно, LB, BT и LT) и одной тройной смеси (LBT), соответственно, с помощью дизайна смеси симплексных центроидов. Свойства этих смесей как экстракционных растворителей были охарактеризованы на примере *листьев гинкго двулопастного* (ГБЛ) в качестве модельного растения. Смеси, содержащие ML, показали высокую способность к извлечению фенольных соединений и флавоноидов., сравнимый с таковым для метанола и 70% метанола. Они обеспечили широкий охват извлечения с надежностью, о чем свидетельствует большое количество переменных с коэффициентами вариации в пределах 30%. Профили 47 вторичных метаболитов, основанные на жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, показали, что MB и BT дали результаты, аналогичные метанолу и 70% метанолу, на основе тепловой карты и иерархического кластерного анализа. Это исследование показывает, что сочетание hDES на основе ментола обеспечивает свойства, которые отличаются от свойств отдельных компонентов; Таким образом, набор hDES может быть расширен, и, следовательно, hDES и их смеси могут использоваться в качестве

экологически чистых экстракционных растворителей для решения конкретных задач в качестве заменителей летучих органических растворителей.

Дефицит витамина D был связан с различными заболеваниями, но его можно исправить с помощью обогащенных пищевых продуктов или пищевых добавок. В этом исследовании [14] оценивали 39 различных гидрофобных растворителей глубокой эвтектики для экстракции эргостерола из грибов. Параметры экстракции (например, время, объем растворителя) были оптимизированы с использованием методологии поверхности отклика (RSM), и максимальный выход экстракции 6995,00 мкг эргостерола/г сухого веса гриба был достигнут при использовании смеси ментола: пировиноградной кислоты. Экстрагированный эргостерол очищали по новой методике, а экстракционный растворитель повторно использовали в течение шести циклов, сохраняя при этом эффективность экстракции (до 28%). Эргостерол подвергали воздействию ультрафиолетового излучения для превращения в эргокальциферол (витамин D2), в результате чего выход эргокальциферола был эквивалентен 2142,01 мкг/г сухого веса гриба.



эргостерол

Новые типы ионных жидкостей и растворителей глубокой эвтектики (DES) недавно появились как экоэффективные «дизайнерские растворители». В этой работе [15] авторы сообщают о сжижении водорастворимого диола 2,2,4-триметил-1,3-пентандиола (ТМПД) в новый гидрофобный ДЭС с тимолом или ментолом, где внутренние свойства переохлаждения компонентов давали эвтектические смеси с превосходными возможностями для извлечения бора. Структура дизайна DES на основе TMPD учитывала несколько критериев, в которых были тщательно отображены компромиссы между свойствами растворителей, их эффективностью извлечения бора и выщелачиваемостью в водную фазу. Образование стабильных комплексов ТМФД-борная кислота обеспечивает исключительную селективность в отношении извлечения бора из синтетического солевого раствора. Эффективность DES на основе TMPD была проверена при различных параметрах экстракции, с эффективностью одностадийной экстракции ~ 98%, устойчивой стабильностью в широком диапазоне pH (2–8) и возможностью повторного использования в течение нескольких циклов регенерации. Эти замечательные характеристики недавно разработанных DES связаны с ролью TMPD как в качестве компонента DES, так и активного экстрагента бора, который не учитывает использование опасных органических разбавителей.

В работе [16] для определения парабенов в водном образце был разработан метод глубокой эвтектической микроэкстракции растворитель-жидкость-жидкость *in situ* вместе с высокоэффективной жидкостной хроматографией. В качестве экстракционного растворителя использовали гидрофобный глубокий эвтектический растворитель, образованный *in situ* между DL-ментолом и декановой кислотой. Были исследованы и оптимизированы различные параметры, влияющие на эффективность экстракции, включая состав глубинного эвтектического растворителя, температуру раствора образца, время экстракции, pH раствора и концентрацию соли. В оптимальных условиях линейный диапазон калибровочных кривых находился в диапазоне 3-1000 нг/мл. Пределы обнаружения и пределы количественного определения находились в пределах 0,6-0,8 и 2,0-2,5 нг/мл соответственно. Относительные стандартные отклонения были менее 7. 2% как для внутрисуточного, так и для междневного анализа. Наконец, предложенный метод был успешно применен для определения четырех парабенов в пробах воды из окружающей среды с приемлемым извлечением.

THEDES, так называемые терапевтические глубинные эвтектические растворители, определяются как смесь двух компонентов, которые при определенном молярном составе становятся жидкими при комнатной температуре и в котором один из них является активным фармацевтическим ингредиентом (АФИ). В данной работе были приготовлены ТЭДЭС на основе ментола в комплексе с тремя различными АФИ: ибупрофеном (ибу), БА (БА) и фенилуксусной кислотой (ФА). Взаимодействия между компонентами, составляющими ТЭД, были изучены методом ЯМР, подтвердив, что эвтектическая система образована Н-связями между ментолом и АФИ. Подвижность компонентов THEDES исследовали методом ЯМР-спектроскопии. Было установлено, что самодиффузия частиц протекает так же, как наблюдалось ранее для ионных жидкостей, в котором компоненты мигрируют посредством прыжков между пустотами в супраструктуре, созданными точечными тепловыми флуктуациями. Оценивали растворимость и проницаемость систем в изотоническом растворе и устанавливали сравнение с чистыми АФИ посредством исследований диффузии и проницаемости, проведенных в ячейке Франца. Растворимость АФИ в системе THEDES может быть улучшена до 12 раз, а именно в системе, содержащей ибу. Кроме того, для этой системы была рассчитана проницаемость 14×10 [17]

ЛИТЕРАТУРА

1. Brouwer T. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for the Recovery of Bio-Based Chemicals: Solid-Liquid Equilibria and Liquid-Liquid Extraction / T. Brouwer, B. Dielis, J. Bock, B. Schuur // *Processes*. – 2021. – Vol. 9, N 5. – pp. 796-801.
2. Craveiro R. Deep Eutectic Solvents for Enzymatic Esterification of Racemic Menthol / R. Craveiro, L. Meneses, L. Durazzo, A. Rocha // *ACS Sustainable Chem.* – 2019. – Vol. 7, N 24. – pp. 19943-19950.
3. Tran K. Thallium extraction from hydrochloric acid media into a deep eutectic solvent using bis(2-ethylhexyl) phosphate / K. Tran, M. Voila, E. Tereshatov, C. Folden // *APS Division Nuclear Physics Vancouver Meeting*. – 2016. – Canada. – pp. 153-155.
4. Verma R. Operational Strategies and Comprehensive Evaluation of Menthol Based Deep Eutectic Solvent for the Extraction of Lower Alcohols from Aqueous Media / R. Verma, M. Mohan, V. Goud, T. Banerjee // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – Vol. 6, n 12. – pp. 16920-16932.
5. Torstein, K.R. Electromembrane extraction of peptides using deep eutectic solvents as liquid membrane / K.R. Torstein, G. Martinovic, L. Vardal, E. Frederik // *Analytica Chimica Acta*. – 2021. – Vol. 1175. – pp. 338717-339721.
6. Hiba A. New insight into single phase formation of capric acid/menthol eutectic mixtures by Fourier-transform infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry / A. Hiba, C. Mowafaq, R. Mayyas, A. Faisal // *tropical Journal of Pharmaceutical Research*. – 2020. – Vol. 19, N 2. – pp. 2827-2832.
7. Silva J. Therapeutic Role of Deep Eutectic Solvents Based on Menthol and Saturated Fatty Acids on Wound Healing / J. Silva, C. Pereira, F. Mano, E. Silva // *ACS Applied Bio Mater.* – 2019. – Vol. 2, N 10. – pp. 4346-4355.
8. Fan Y. Effective extraction of harmine by menthol/anise alcohol-based natural deep eutectic solvents / y. Fan, W. Hongwei, X. Dong, T. Yang // *Separation and Purification Technology*. – 2020. – Vol. 250, N 1. – pp. 117211-117220.
9. Tuntarawongsa S. Menthol, Borneol, Camphor and WS-3 Eutectic Mixture / S. Tuntarawongsa, T. Phaechamud // *Advanced Material Research*. – 2012. – Vol. 506. – pp. 355-358.
10. Barani S. Structural and Dynamic Properties of Hydrophobic Eutectic Solvents Based on Menthol and Fatty Acids: a Molecular Dynamics Simulation Study / S. Barani, J. Jahanbin, A. Rastkar // *Scientific Reports*. – 2021. – N 1. – pp. 65-76.
11. Yena A. Evaluation of Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Bisphenol A from Environment Water / a. Yena, K.-H. Row // *Analytical Letters*. – 2021. – Vol. 54, N 9. – pp. 1533-1545.

12. Ackas A. Structure Elucidation of Menthol-Based Deep Eutectic Solvent using Experimental and Computational Techniques / A. Ackas, S. Rahman, R. Roy, P. Gambill // *J. Phys. Chem. A*. – 2021. – Vol. 125, N 12. – pp. 2402-2412.
13. Jin Y. Mixing of menthol-based hydrophobic deep eutectic solvents as a novel method to tune their properties / Y. Jin, D. Jung, L. Keunbae, P. Lee // *Journal of Molecular Liquids*. – 2020. – Vol. 301, N 1. – pp. 112416-112421.
14. Khare L. Menthol based hydrophobic deep eutectic solvent for extraction and purification of ergosterol using response surface methodology / L. Khare, T. Karve, J. Ratnes, P. Dandekar // *Food Chemistry*. – 2021. – Vol. 340, N 15. – pp. 127979-12802.
15. Chalath A. Liquification of 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol into hydrophobic eutectic mixtures: A multi-criteria design for eco-efficient boron recovery / A. Chalath, A. Darwish, T. Lemaoui, M. Connor // *Chemical Engineering Journal*. – 2021. – Vol. 425, N 15. – pp. 131342-131347.
16. Daudan G.A Deep Eutectic Solvent as an Extraction Solvent to Separate and Preconcentrate Parabens in Water Samples Using in situ Liquid-Liquid Microextraction / G. Daudan, Y. Wang, Q. Jiang, E. Dai // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2019. – N 30. – pp. 245-252.
17. Duarte A-R. A comparison between pure active pharmaceutical ingredients and therapeutic deep eutectic solvents: Solubility and permeability studies / A-R. Duarte, A-S. Ferreira, S. Barreiros, E. Cabrita // *Eur. Journal Pharm Biopharm*. – 2017. – Vol. 114. – pp. 296-304.

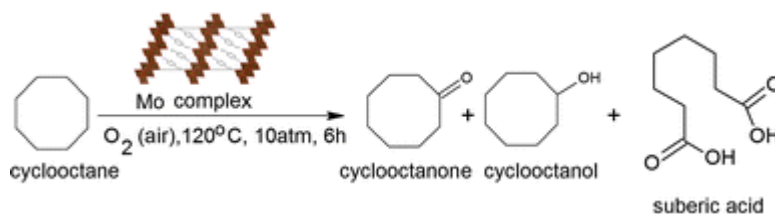
*Мамедова И.М., ст.науч. сотр.
Гасанов А.Г., д-р хим.наук. проф.
лаборатории «Циклоолефины»
Института нефтехимических процессов
им. Ю.Г. Мамедалиева
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

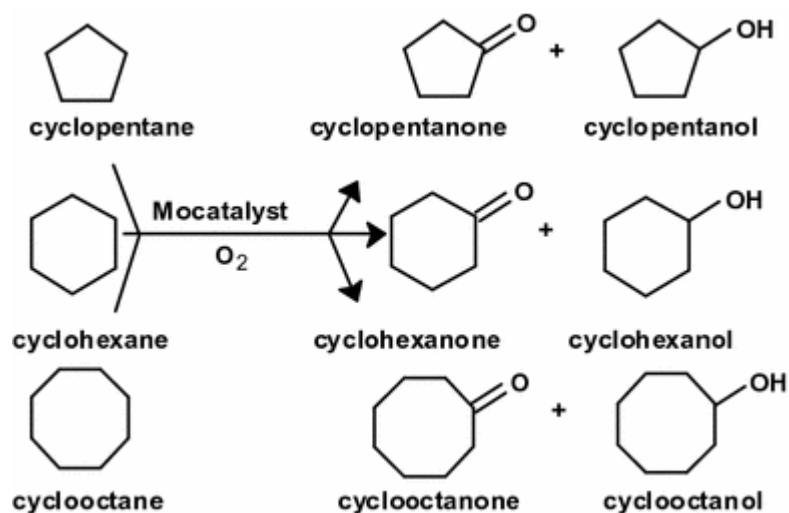
КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛАНОВ

Аннотация. В представленной статье осуществлен анализ результатов научных исследований в области окисления циклических углеводородов в присутствии различных каталитических систем. Показан широкий спектр катализаторов для этих процессов. Определены факторы, оказывающие влияние на выход продуктов реакции окисления, а также наиболее оптимальные условия проведения реакций окисления цикланов в присутствии каталитических систем.

Ключевые слова: циклические углеводороды, катализаторы окисления, конверсия, селективность

Окисление циклических углеводородов обычно осуществляется в присутствии различных каталитических систем. В этой работе мы показали наиболее часто используемые катализаторы в этих реакциях окисления цикланов. Так, в работе [1] синтезирована и испытана в каталитическом окислении циклоалканов группа новых полимолибдатов. Исследуемые соединения демонстрируют широкое структурное разнообразие, включая полимолибдаты с изолированными анионными кластерами (0-дим), полимерные анионы (1-дим), слои Mo–O (2-дим), а также гексагональные и орторомбические оксиды молибдена (3-дим). Установлено, что все исследованные комплексы молибдена проявляют активность в условиях реакции с образованием в качестве основных продуктов кетонов и спиртов. В случае слоистых соединений (2-дим) в смеси продуктов реакции обнаружена дикарбоновая кислота. Показано, что строение исследованных соединений молибдена влияет на выходы и селективность исследуемых реакций. Разделение анионных слоев (в двумерных материалах), а также тип и заряд органических катионов, присутствующих в соединениях, являются яркими примерами структурных факторов, влияющих на эффективность реакций окисления. На основании полученных результатов и литературных данных предложен механизм окисления циклоалканов полимолибдатами.





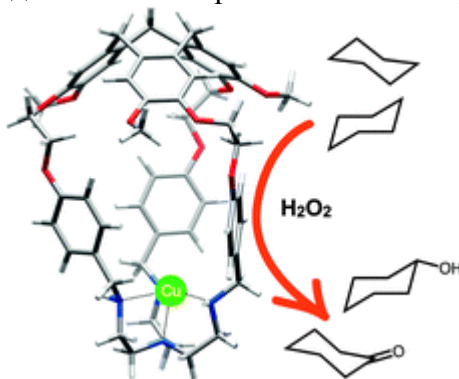
Изучено влияние природы катализатора на выход продуктов реакции окисления цикланов. Результаты показаны в табл. 1

Таблица 1.

Влияние природы катализатора на выход продуктов окисления цикланов молекулярным кислородом

Тип катализатора	Выход кетона, %	Выход спирта, %	Всего, %
$[Mo_8O_{26} \cdot 2(C_6H_7N)] \cdot 4(C_6H_7NH) \cdot H_2O$	13,3	9,3	22,6
$Mo_8O_{26} \cdot 4(C_6H_8N)$	10,2	4,4	14,6
$Mo_8O_{26} \cdot 4(C_6H_4CH_3NH_3) \cdot 2H_2O$	10,7	9,4	20,1
$MoO_3(C_6H_4(NH_2)_2)$	34,3	16,6	50,9
$Mo_3O_{10} \cdot 2(C_6H_3NH_3(CH_3)_2)$	29,6	15,5	45,1
$Mo_3O_{10} \cdot C_6H_4(NH_3)_2$	34,7	13,6	48,3
$Mo_3O_{10} \cdot 2(CH_3C_6H_4(NH_3))$	25,6	15,9	41,5
$Mo_5O_{16} \cdot 2(NH_3C_6H_5)$	11,7	5,5	17,2
$Mo_5O_{16} \cdot 2(C_7H_{10}N)$	34,1	10,8	44,9
$Mo_5O_{16} \cdot 2(NH_3C_6H_4Br)$	34,0	10,6	44,6
$Mo_5O_{16} \cdot 2(NH_3C_6H_4C_2H_5)$	23,4	15,3	38,7
MoO_3 (гексагональный)	3,9	2,7	6,6
MoO_3 (орторомбический)	3,4	2,4	5,8

Эффективный метод окисления связи С–Н был достигнут с использованием недавно разработанного комплекса Cu(II)–гемикриптофан. Защита участка меди во внутренней полости хозяина приводит к увеличению выхода и позволяет различать циклогексан от циклооктана или адамантана в параллельных экспериментах [2].



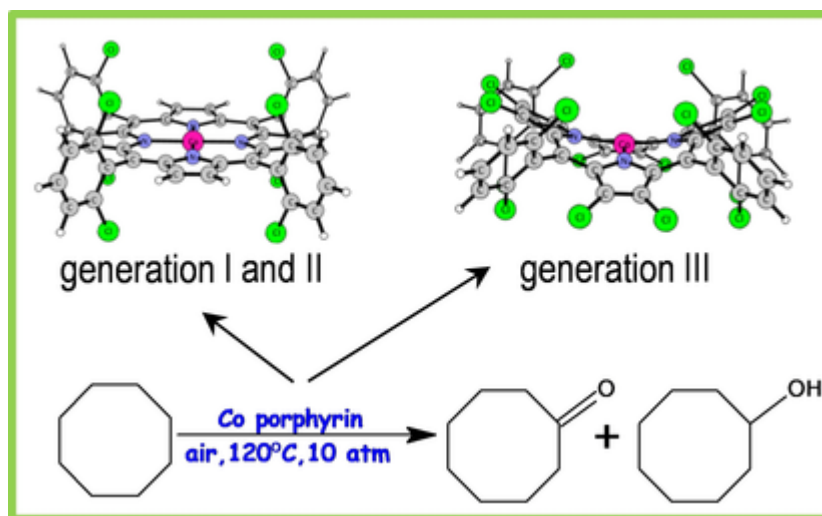
Синергический эффект циклогексана и циклогексанона способствовал синтезу адипиновой кислоты, катализируемому $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{T}(p\text{-Cl})\text{PP}]\text{Cl}$ с циклогексаном и циклогексанонам в качестве сореагентов в работе [3]. Результаты показали, что превращения циклогексана и циклогексанона были значительно повышены из-за синергического эффекта циклогексанона, и более высокая селективность по отношению к адипиновой кислоте была достигнута с диокислородом в качестве окислителя. Исследования показали, что на совместное окисление циклогексана и циклогексанона влияют начальное молярное соотношение циклогексанона и циклогексана, структура катализатора, концентрации катализатора и условия реакции. Предварительный механизм реакции соокисления циклогексана и циклогексанона с использованием $[\text{Mn}^{\text{III}}\text{T}(p\text{-Cl})\text{PP}]\text{Cl}$ в качестве катализатора был предложен.

Каталитическое окисление циклоалканов с использованием молекулярного кислорода и порфирина кобальта (II) в качестве катализатора было усилено за счет использования циклоалкилгидропероксидов, которые являются первичными промежуточными продуктами окисления циклоалканов, в качестве дополнительных окислителей для дальнейшего окисления циклоалканов в присутствии порфирина меди (II), особенно для циклогексана, для которого повышена селективность с 88,6 до 97,2% по маслу КА; при этом конверсия циклогексана увеличилась с 3,88 до 4,41%. Повышенная эффективность и селективность в основном связаны с предотвращением самоокисления циклоалканов и эффективным использованием промежуточных продуктов окисления циклоалкилгидропероксидов в качестве дополнительных окислителей вместо обычного термического разложения. В дополнение к циклогексану метод, представленный в этом исследовании [4], также очень применим при окислении других циклоалканов, таких как циклооктан, циклогептан и циклопентан, и может служить применимой и эффективной стратегией для одновременного повышения конверсии и селективности при окислении алканов. Эта работа также является очень важным справочником по широкому применению металлопорфиринов в химии катализа.

Проведены измерения кинетики окисления на палладии алканов $\text{C}_1\text{-C}_4$, циклопропана и циклогексана в интервале температур 588-873 К с помощью микрокалориметрического бисерного метода [5]. На первоначально восстановленном и дегазированном катализаторе скорости реакции для алканов увеличиваются с C_1 до C_4 , в то время как бутан, циклопропан и циклогексан имеют сопоставимую реакционную способность. Скорости окисления алканов значительно увеличиваются при предварительном нагреве катализатора в кислороде, и окисление циклопропана при этом заметно ускоряется. Реакции тормозятся эффектами газовой диффузии, особенно при более высоких температурах; таким образом, наблюдается очевидное ингибирование кислородом. Всем реакциям предшествует поверхностное окисление катализатора, причем последний процесс имеет энергию активации 176 ± 18 кДж/моль. Реакция, по-видимому, включает взаимодействие углеводорода из газовой фазы с оксидом палладия с последующей быстрой десорбцией углекислого газа и более медленной десорбцией воды. Большие концентрации водяного пара вызывают потерю каталитической активности, вероятно, из-за образования гидроксида палладия. Когда система шариков используется для обнаружения низких концентраций углеводородов, оптимальная рабочая температура находится между 793 и 723 К, уменьшаясь по мере того, как углеводороды становятся более реакционноспособными. Наиболее важным фактором, влияющим на отклик, является теплота сгорания, поэтому этот метод наиболее чувствителен для определения высокомолекулярных углеводородов.

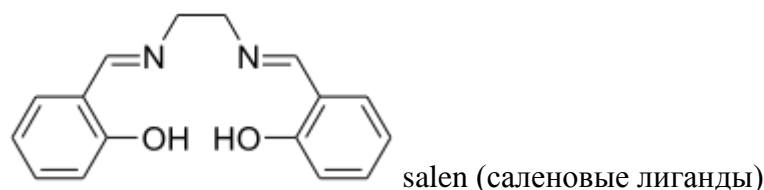
В мягких условиях (40 атм. O_2 , 28°C, 10-15 ч) эффективное аэробное окисление циклоалканов в циклоалканола может быть достигнуто с использованием наноструктурированных аморфных металлов, таких как Fe и Co, и аморфного сплава, такого как Fe(20) Ni(80) в качестве катализаторов. Например, циклогексан окисляется до циклогексанола с конверсией 32-41 %, а из адамантана с конверсией 52-57 % образуется 1-адамантанол [6].

Синтезированы три поколения порфиринов кобальта, физико-химически охарактеризованные с помощью FTIR и UV/Vis спектроскопии, а также циклической вольтамперометрии, и применены в качестве катализаторов окисления циклоалканов молекулярным кислородом воздуха в мягких условиях [7]. Все исследованные катализаторы были активны в тестируемой реакции, и их каталитическая активность менялась в зависимости от природы и количества заместителей в порфириновом кольце. Введение электроноакцепторных или электронодонорных заместителей в порфириновые кольца увеличивает активность металлопорфириновых комплексов. Впервые установлено, что порфирины кобальта второго поколения проявляют более высокую активность в окислении циклоалканов, чем порфирины кобальта III-го поколения. Меньшая каталитическая активность порфиринов кобальта III поколения может быть связана с седловидной деформацией порфиринового макроцикла. Моделирование DFT Co-порфиринов и их взаимодействий с молекулярным кислородом дало объяснение наблюдаемым эффектам. На основе предыдущих сообщений и полученных результатов предлагается и обсуждается механизм реакции.



Циклопентан, циклогексан, циклогептан и циклооктан реагировали в радиочастотной плазме, содержащей кислород, с получением смесей соответствующих циклоалканонов и циклоалканолов. Тетралин также окислялся до 1-тетралона и 1-тетралола. На основании влияния параметров реакции на скорость окисления предложена схема реакции автоокисления циклоалкильных радикалов [8].

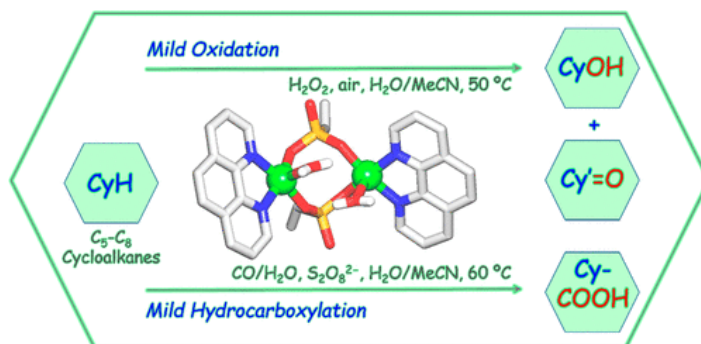
Исследовано окисление циклоалканов молекулярным кислородом, катализируемое двумя группами металлосаленовых комплексов [9]. Первая группа состояла из саленовых комплексов с различными металлами, такими как Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, а вторая группа состояла из саленовых комплексов марганца с различными заместителями (трет-бутил электронодонорными заместителями и/или электронодонорными заместителями), удаление перфторалкильных заместителей). Саленовые комплексы Mn, Fe и Co являются наиболее активными катализаторами, тогда как саленовые комплексы Ni, Cu и Zn значительно менее эффективны. Введение в комплекс Mn-салена трет-бутильных электронодонорных заместителей повышает каталитическую активность и растворимость катализаторов в реакционной смеси. Введение перфторалкильных электроноакцепторных заместителей повышает каталитическую активность и делает растворимость катализатора зависимой от температуры (термоморфное поведение), что позволяет легко восстановить их после реакции простым охлаждением системы до комнатной температуры. Разработан синтез двух новых саленовых комплексов марганца с перфторалкильными заместителями.



Тетра-бутиламмониевые соли вольфрамофосфатов сэндвичевого типа общей формулы $V-\alpha-[M_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]_n^-$, $M=Co(II)$, $Mn(II)$ и $Fe(III)$ оказались катализаторами или предшественниками катализаторов окисления циклогексана и циклооктана с перекисью водорода с получением соответствующего спирта, кетона и алкилгидропероксида в различных пропорциях. В зависимости от используемого вольфрамофосфата окисление циклооктана может также дать 1,2-эпоксициклооктан или циклооктандион. С сэндвич-анионом Fe циклоалкилгидропероксид обычно был наиболее распространенным продуктом. Конверсия циклоалканов всегда была выше 68% через 12 ч реакции. Окисление циклооктана в циклооктанон может быть получено с высокой селективностью (83%) и конверсией (92%) с использованием $V-\alpha-[Co_4(H_2O)_2(PW_9O_{34})_2]_{10}$ -Сэндвич-комплекс Fe оказался наиболее эффективным катализатором с числом оборотов 1333 для циклогексана и 1930 для циклооктана через 12 часов [10].

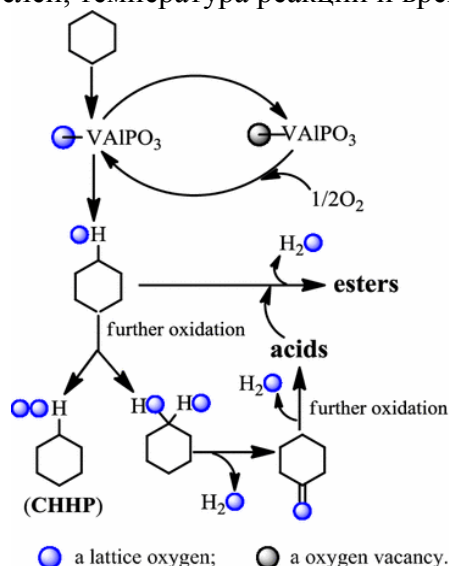
Два новых биядерных бис(феноксо)-мостиковых комплекса меди (II) были синтезированы с использованием двух тридентатных NNO-донорных лигандов на основе Шиффовых оснований [11]. Они были охарактеризованы с помощью элементного анализа, спектроскопии в ИК, УФ-видимом и электронном парамагнитном резонансе (ЭПР), циклической вольтамперометрии, и измерения магнитной восприимчивости. Координационное окружение вокруг ионов Cu представляет собой искаженную тригональную бипирамиду и квазиправильную квадратную пирамиду соответственно со значительными различиями в мостиковых углах $Cu-O-Cu$ ($100,22(5)^\circ$ для 1 и $95,64(7)^\circ$ для 2). Хотя в обоих димерах присутствуют внутридимерные антиферромагнитные обменные взаимодействия, значения констант связи в 1 и 2 ($J = -119(1)$ и $-0,361(3)$ см соответственно) сильно различаются из-за разной координационной геометрии и мостиковых углов $Cu-O-Cu$. Эти комплексы предложены в качестве потенциальных катализаторов для окисления циклиалканов

Сообщается [12] о синтезе, структурной характеристике, топологическом анализе, протонной проводимости и каталитических свойствах двух соединений на основе $Cu(II)$, а именно биядерного комплекса $Cu(II)$ $[Cu_2(\mu-VPA)_2(phen)_2(H_2O)_2] \cdot 8H_2O$ (1) (H_2VPA = винилфосфоновая кислота, $phen$ = 1,10-фенантролин) и 1D-координационный полимер $[Cu(\mu-SO_4)(phen)(H_2O)_2]_\infty$ (2). Их структурные особенности и взаимодействия Н-связей были подробно исследованы, показывая, что металлоорганические структуры 1 и 2 расширяются за счет множественных водородных связей до более сложных 2D или 1D архитектур с Н-связями, что обусловлено взаимодействиями Н-связей с участием водных лигандов и кристаллизационных молекул H_2O ; кроме того, кластеры $(H_2O)_4/(H_2O)_5$ являются умеренными протонными проводниками со значениями протонной проводимости $\sigma = 3,65 \times 10^{-6}$ и $3,94 \times 10^{-6}$ См·см⁻¹, соответственно (измерено при 80 °С и относительной влажности 95%). Соединения 1 и 2 также являются эффективными гомогенными катализаторами мягкой окислительной функционализации циклоалканов C_5-C_8 (циклопентана, циклогексана, циклогептана и циклооктана), а именно окисления H_2O_2 с образованием циклических спиртов и кетонов и гидрокарбокислирования CO/H_2O и $S_2O_8^{2-}$ к соответствующим циклоалканкарбоновым кислотам как основным продуктам. Каталитические реакции протекают в мягких условиях (50–60°С) в водно-ацетонитрильной среде с выходом продукта до 34% в расчете на циклоалкановый субстрат.



Термически стабильный двухвалентный кобальт-замещенный гексагональный мезопористый алюмофосфат, молекулярные сита СоНМА были синтезированы гидротермальным способом и систематически охарактеризованы несколькими аналитическими и спектроскопическими методами. Рентгенофазовый анализ, ПЭМ, ЭД, ИСП-АЭС, ТГА-ДТА, сорбция N_2 , DR-UV-vis, XANES и NH_3 -ТПД показали изоморфное замещение двухвалентного кобальта в тетраэдрическом каркасе мезопористой алюмофосфатной матрицы. Кроме того, синий цвет СоНМА до и после термической обработки дополнительно подтверждает тетраэдрическое окружение двухвалентного кобальта в матрице. В результате катализатор СоНМА показал превосходную активность в окислении циклоалканов, то есть циклогексана, циклооктана и циклододекана, в мягких условиях реакции [13].

Окисление циклогексана в мягких условиях занимает важное место в химической промышленности. Несколько растворимых переходных металлов широко использовались в качестве гомогенных катализаторов в промышленном окислении циклогексана. Поскольку гетерогенные катализаторы более управляемы, чем гомогенные катализаторы в отношении разделения и рециркуляции, в работе [14] авторы гидротермально синтезировали и использовали чистый берлинит ($AlPO_4$) и берлинит с ванадием ($VAiPO_4$) в качестве гетерогенных катализаторов в селективном окислении циклогексана молекулярным кислородом в условиях атмосферное давление. Катализаторы были охарактеризованы с помощью XRD, FT-IR, XPS и SEM. Были систематически исследованы различные влияющие факторы, такие как тип растворителей, температура реакции и время реакции.



В таблице 2 показано влияние природы катализатора на конверсию циклогексанола и выход продуктов реакции

Таблица 2.

Выход продуктов реакции окисления циклогексана кислородом при атмосферном давлении 0,1 МПа, температуре 348 К в течение 4-х ч.

Катализатор	Конверсия циклогексана, %	Выход продуктов реакции, %		
		спирт	кетон	дикислоты и их эфиры
AlPO ₄	0	0	0	0
VAIPO ₄	5,9	69,2	28,6	1,8
VAPO	6,3	60,5	35,0	1,0
V ₂ O ₅	2,1	51,3	44,6	4,1
VAIPO ₄	5,7	68,7	28,9	2,4
CoAlPO ₄	3,8	91,3	7,4	1,3
MnAlPO ₄	4,1	93,6	5,6	0,8
CoMnAlPO ₄	5,2	60,7	33,7	0,5

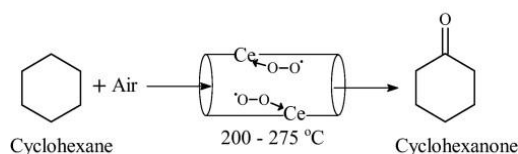
Нанокристаллы Co₃O₄ со средним размером частиц 30 и 50 нм были синтезированы с использованием нитрата кобальта в качестве прекурсора и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии и инфракрасного преобразования Фурье (FT)-ИК-спектроскопия [15]. Каталитическое окисление циклогексана молекулярным кислородом исследовано на нанокристаллах Co₃O₄. Эти катализаторы показали явно более высокую активность по сравнению с Co₃O₄, приготовленными традиционными способами, Co₃O₄/Al₂O₃, или гомогенный кобальтовый катализатор при сопоставимых условиях реакции. Селективность 89,1% по циклогексанолу и циклогексанону при 7,6% конверсии циклогексана была реализована на нанокристаллах Co₃O₄ размером 50 нм при 393 К в течение 6 часов

Сообщается [16], что тетрафенилпорфирин марганца был успешно иммобилизован на Au/SiO₂ с использованием меркаптопиридина с сульфгидрильными и пиридилными группами в качестве мостикового агента. Синтезированный катализатор новой структуры был охарактеризован методами ИК-Фурье-спектроскопии, РФЭС, ТГ-ДТА-анализа и т.д. При аэробном окислении циклогексана в присутствии этого материала конверсия циклогексана и общая селективность по циклогексанону и циклогексанолу составляли до 5,39% и 88,74% соответственно.

Кинетические и изотопные измерения привели к подробному описанию элементарных стадий, необходимых для реакций циклогексана (RH) с O₂ на катализаторах MnAPO-5 [17]. Циклогексилгидропероксид (ROOH) является промежуточным продуктом в образовании циклогексанола (ROH) и циклогексанона [R (простая связь Н) двойная связь О]. Комбинированные скорости синтеза ROH + R(простая связьН)двойная связьО имеют первый порядок по концентрации ROOH и пропорциональны количеству редокс-активных каркасных Mn-сайтов. Взятые вместе с УФ-видимым свидетельством Mn²⁺ как наиболее распространенной активной структуры во время стационарного катализа, эти данные показывают, что разложение ROOH на Mn²⁺ является кинетически значимой стадией. Кинетические изотопные эффекты C₆H₁₂/C₆D₁₂ (КИЭ) для разложения ROOH в зависимости от концентрации ROOH составляют 2,5 при 403 К, что согласуется с разрывом связи О одинарной связи Н в Mn²⁺ одинарной связи О одинарной связи Н на этой элементарной стадии. Каталитический цикл разложения ROOH, протекающий через адсорбированные интермедиаты без участия свободных радикалов или их бимолекулярного обрыва, объясняет измеряемые соотношения продуктов спирт/кетон. Виды Mn³⁺, первоначально присутствующие в MnAPO-5, обработанном воздухом, активируют связи R с одной связью Н и приводят к более коротким начальным периодам индукции для ROOH-опосредованных путей. Гидропероксид трет-бутила (ТВНП) приводил к более высоким скоростям синтеза ROOH за счет отщепления Н от RH с образованием ROOH, не влияя на константы скорости разложения ROOH. В отсутствие ТВНП образование ROOH происходит преимущественно за

счет активации С-одинарных Н-связей в RH частицами ROO* на этапе, который дает значение KIE 6,8, что согласуется с такими этапами активации. Ожидается, что эти результаты будут также актуальны для родственных реакций окисления RH на материалах, содержащих окислительно-восстановительные центры, таких как неорганические твердые вещества или сольватированные катионы. Предложенная последовательность элементарных стадий иллюстрирует трудности интерпретации влияния изотопной идентичности на скорости и пространственных ограничений на региоселективность без строгой оценки идентичности и кинетической релевантности элементарных стадий, а также риск использования общих значений KIE в качестве феноменологического вывода для определенного механизма, особенно для последовательных путей, таких как стадии образования ROOH и стадии разложения ROOH, обсуждаемые здесь.

Одноцентровые молекулярные сита CeAlPO-5 проявляют активность, селективность и возможность повторного использования. В работе [18] кристаллический CeAlPO-5 (Al/Ce = 25, 50, 75, 100 и 125) был синтезирован гидротермально во фторидной среде для селективного окисления циклогексана. Каркасное включение церия в AlPO-5 и отсутствие отдельной фазы церия подтверждали анализом XRD. Спектральный анализ диффузного отражения также подтвердил отсутствие фазы свободного церия в CeAlPO-5. Электронно-спиновым резонансом обнаружена сорбция молекулярного кислорода в CeAlPO-5(25). Их каталитическую активность проверяли в парофазном окислении циклогексана на воздухе. В качестве основного продукта был получен циклогексанон (селективность >90%). Было постулировано, что окисление циклогексана до циклогексанола, а затем до циклогексанона происходит на одной и той же одиночной молекуле кислорода по радикальному механизму. Стабильность, активность и селективность катализаторов были проверены в процессе непрерывного исследования. Сделан вывод, что CeAlPO-5 может быть удобным катализатором селективного окисления циклогексана.

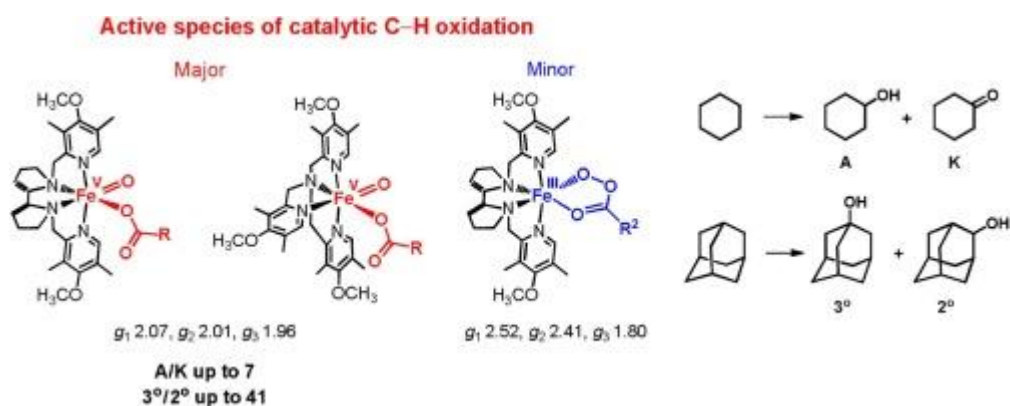


Гетерогенное окисление циклогексана третбутилгидропероксидом проводили на Pt/оксидных (Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2) катализаторах в присутствии различных растворителей (уксусной кислоты и ацетонитрила) в работе [19]. Катализаторы были приготовлены с использованием $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$ в качестве прекурсора и охарактеризованы химическим анализом с использованием метода ICP-AES, определения площади поверхности методом XRD, TEM, FTIR и BET. Реакцию окисления проводили при 70°C при атмосферном давлении. Результаты показали, что каталитическая эффективность Pt/ Al_2O_3 очень высока с точки зрения частоты оборотов.

Переходные металлы (Co, Mn, Fe и Cu) были нанесены в виде гидратированных оксидов на ряд цеолитов (Y, α , ZSM-5, морденит и ферриерит) и исследованы на активность в отношении окисления циклогексана при 70°C и давление окружающей среды. Материалами, проявившими каталитическую активность в этих чрезвычайно мягких условиях, были катализаторы на основе кобальта. Материалы из меди и меди/железа продемонстрировали стехиометрическую активность в отношении окисления циклогексана до циклогексанола и циклогексанона. Катализаторы на основе кобальта давали интересные продукты капролактон, 1-гексанол и 3-метил-1-пентанол, а также ожидаемые циклогексанол и циклогексанон. Наибольший интерес представляло получение 1-гексанола, свидетельствующее о новой активности в окислительном расщеплении кольца и окислении циклогексана [20].

В работе [21] показано окисление целого ряда органических субстратов. В том числе и циклогексана в присутствии титан-содержащих цеолитов.

Комплексы железа семейства ПДФ $[(S,S)\text{-PDP}]\text{FeII}(\text{OTf})_2$ (1) и $[(S,S)\text{-PDP}^*]\text{FeIII}(\mu\text{-OH})_2\text{FeIII}((S,S)\text{-PDP})(\text{OTf})_4$ (3), $(S,S)\text{-PDP}=\text{N,N}'\text{-бис}(2\text{-пиридилметил})\text{-}(S,S)\text{-}2,2'\text{-бипирролидин}$, $(S,S)\text{-PDP}^*=\text{N,N}'\text{-бис}(3,5\text{-диметил-}4\text{-метоксипиридил-}2\text{-метил})\text{-}(S,S)\text{-}2,2'\text{-пирролидин}$, а также семейства ТРА $[(\text{ТРА})\text{FeII}(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_2$ (4) и $[(\text{ТРА}^*)\text{FeIII}(\mu\text{-OH})_2\text{FeIII}(\text{ТРА}^*)](\text{OTf})_4$ (5), ТРА=трис(2-пиридилметил)амин, ТФК* =трис(3,5-диметил-4-метоксипиридил-2-метил)амин, катализируют селективное гидроксирование алканов пероксидом водорода и пероксикарбонowymi кислотами в качестве терминальных окислителей. Природа активных частиц этих каталитических систем оценивалась совместными ЭПР-спектроскопическими и каталитическими исследованиями. С этой целью каталитические системы Fe комплекс/окислитель/RCOOH (катализатор: 1,3,4,5; окислитель: H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, м-хлорпероксибензойная кислота=m-CPBA; RCOOH: уксусная кислота=AA, 2-этилгексановая кислота =EHA), демонстрирующие спектры ЭПР промежуточных соединений железо-оксо и/или железо-ацилпероксо, были систематически изучены в хемоселективном окислении циклогексана и региоселективном окислении адамантана. В последнем случае наблюдались высокий выход продуктов окисления (до 67 TN на атом Fe, или 67 %) и высокая региоселективность ($3^\circ/2^\circ$ до 41). В зависимости от природы катализатора, окислителя и каталитической добавки в исследованных каталитических системах наблюдались различные железокислородные интермедиаты. Было высказано предположение, что интермедиаты железа(V)-оксо являются основными активными частицами C-H гидроксирования системами катализатор/ H_2O_2 /RCOH и катализатор/ $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ /RCOH. В отличие от каталитических систем с H_2O_2 и $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ в качестве окислителей, в системах на основе м-ХПБК вклад железо-ацилпероксоинтермедиатов в окисление может быть значительным.



ЛИТЕРАТУРА

1. Szymanska A. Molybdenum Complexes as Catalysts for the Oxidation of Cycloalkanes with Molecular Oxygen / A. Szymanska, W. Nitek, M. Oszejca, W. Lasocha // *Catalysis Letters*. – 2016. – Vol. 146. – pp. 998-1010.
2. Perraud O. Oxidation of cycloalkanes by H_2O_2 using a copper-hemicryptophane complex as a catalyst / O. Perraud, A.B. Sorokin, J-P. Dutasta, A. Martinez // *Chemical Communicationss*. – 2013. – Vol. 49, N 13. – pp. 1288-1290.
3. Hui L. Synergistic effect of co-reactant promotes one-step oxidation of cyclohexane into adipic acid catalyzed by manganese porphyrins / L. Hui, S. Yuanbin, F. Haiyan, M. Cao // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 93, N 7. – pp. 246-249.
4. Shen H. Catalytic oxidation of cycloalkanes by porphyrin cobalt(II) through efficient utilization of oxidation intermediates / H. Shen, X. Wang, X. Guo, A. Zhang // *Journal of Porphyrins and Phtalocyanines*. – 2020. – Vol. 24, N 10. – pp. 1166-1173.
5. Cullis C.F. The kinetics of the catalytic oxidation over palladium of some alkanes and cycloalkanes / C.F. Cullis, T.G. Nevell // *Proc. R. Soc. Lond. A*. – 1976. – Vol. 349. – pp. 523-534.

6. Kesavan V. Catalytic Aerobic Oxidation of Cycloalkanes with Nanostructured Amorphous Metals and Alloys / V. Kesavan, P.S. Sivanand, S. Chandrasekaran, Y. Kolytyn // *Angewandte Chemie Inter. Edition*. – 1999. – Vol. 38, n 23. – pp. 3521-3523.
7. Pamin K. Three Generations of Cobalt Porphyrins as Catalysts in the Oxidation of Cycloalkanes / K. Pamin, E. Tabor, S. Gorecka, W. Kublak // *ChemSusChem*. – 2019. – Vol. 12, N 3. – pp. 684-691.
8. Meguru T. Oxidation of Cycloalkanes in a Radiofrequency Plasma / T. Meguru, Y. Tatsuhiko // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1991. – Vol. 64, N 3. – pp. 1063-1065.
9. Pozzi G. Oxidation of cycloalkanes with molecular oxygen in the presence of salen metallocomplexes in thermomorphic conditions / G. Pozzi, K. Pamin, E. Tabor, W. Bukowski // *Catalysis Communications*. – 2013. – Vol. 39. – pp. 102-105.
10. Santos I. Sandwich-type tungstophosphates in the catalytic oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide / I. Santos, J. Gamelas, M. Balula, M. Simoes // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. – 2007. – Vol. 262, N 1-2. – pp. 41-47.
11. Basak S. Structural Variation and Magneto-Structural Correlation in Two New Dinuclear Bis(μ_2 -Phenoxo)-Bridged Cu II Schiff-Base Complexes: Catalytic Potential for the Peroxidative Oxidation of Cycloalkanes / S. Basak, S. Sen, P. Roy, R. Bufcher // *Australian Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 63, N 3. – pp. 121-127.
12. Armakola E. Three-Component Copper-Phosphonate-Auxiliary Ligand Systems: Proton Conductors and Efficient Catalysts in Mild Oxidative Functionalization of Cycloalkanes / E. Armakola, R. Colodrero, M. Bazaga-Garcia, I. Salcedo // *Inorg. Chem*. – 2018. – Vol. 57, N 17. – pp. 10658-10666.
13. Selvam P. Synthesis and characterization of divalent cobalt-substituted mesoporous aluminophosphate molecular sieves and their application as novel heterogeneous catalysts for the oxidation of cycloalkanes / P. Selvam, S.K. Mohapatra // *Journal of Catalysis*. – 2005. – Vol. 233, N 2. – pp. 276-287.
14. Hong Y. The highly selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol over VAlPO₄ berlinite by oxygen under atmospheric pressure / Y. Hong, D. Sun, Y. Fang // *Chemistry Central Journal*. – 2018. – Vol. 12. – pp. 35-42.
15. Zhou L. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone over Co₃O₄ nanocrystals with molecular oxygen / L. Zhou, J. Xu, H. Miao, F. Wang // *Applied Catalysis A General*. – 2005. – Vol. 292, N 9. – pp. 223-228.
16. Juan X. Immobilization of manganese tetraphenylporphyrin on Au/SiO₂ as new catalyst for cyclohexane oxidation with air / X. Juan, Y. Wang, Y. Wei // *Catalysis Communications*. – 2009. – Vol. 11, N 2. – pp. 110-113.
17. Moden B. Kinetics and mechanism of cyclohexane oxidation on MnAPO-5 catalysts / B. Moden, B-Z. Zhan, J. Dakka // *Journal of Catalysis*. – 2006. – Vol. 239, N 2. – pp. 390-401.
18. Devika S. Vapour phase oxidation of cyclohexane over CeAlPO-5 molecular sieves / S. Devika, M. Palanichamy, V. Murugesan // *Journal of Molecular Catalysis A General*. – 2011. – Vol. 351. – pp. 136-142.
19. Rekkab H. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by *tert*-butyl hydroperoxide over Pt/oxide catalysts / H. Rekkab, C. Braham, P. Roy, C. Kappenstein // *Bulletin of Materials Science*. – 2011. – Vol. 34, N 5. – pp. 1127-1135.
20. Riley C. Oxidation of Cyclohexane by Transition Metal Oxides on Zeolites / *Open Catalysis Journal*. – 2012. – Vol. 5, N 1. – pp. 8-13.
21. Xia C. Environmental-Friendly Catalytic Oxidation Processes Based on Hierarchical Titanium Silicate Zeolites at SINOPEC / C. Xia, X. Peng, Y. Zhe // *Green Chemical Processing and Synthesis*. – 2017. – p. 324.
22. Zima, A. On the nature of the active intermediates in iron-catalyzed oxidation of cycloalkanes with hydrogen peroxide and peracids / A. Zima, O. Lyakin, K. Bryliakov, E. Talsi // *Molecular Catalysis*. – 2018. – Vol. 455. – pp. 6-13.

*Маркова А.В., инженер
Галеев Р.В., канд физ.-мат. наук, науч. сотр.
Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН
(Уфа, Россия)*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКАНТНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ КУМАРИН-3-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов (МС ОИ РЗЭ) исследованы молекулы кумарин-3-карбоновой кислоты. Было выявлено, что ее молекулы, при захвате электрона, могут образовывать долгоживущие отрицательные молекулярные ионы. В связи с тем, что это вещество является одним из производных широко применяемого в парфюмерной индустрии и медицинской промышленности кумарина, были так же исследованы его каналы диссоциации при захвате низкоэнергетических электронов.

Ключевые слова: кумарины, одоранты, резонансный захват электрона

Исследования функционирования рецепторов обонятельной системы удостоены Нобелевской премии за 2004 год в области физиологии и медицины [1]. Основные представления об этом процессе сводятся к классическому механизму «ключ-замок», в котором молекула одоранта распознаётся рецептором по своей пространственной структуре. Позднее был предложен механизм, подразумевающий перенос электрона (неупругое туннелирование) через молекулу одоранта с вовлечением определённых колебательных мод. Однако, полного понимания механизма работы рецепторов обонятельной системы не существует, а предлагаемые подходы способны описать лишь некоторые частные случаи [2]. Современный вариант оригинального «спектроскопического механизма», предложенного Люкой Турином [3], подразумевает перенос электрона на рецептор, что приводит к изменению его конформации и дальнейшему распространению запахового сигнала посредством G-протеина. Ранее, нами было показано, что данный механизм очень схож с процессами происходящими при диссоциативном захвате электрона [4].

Одними из самых распространённых в современной парфюмерной индустрии веществ являются кумарин и его производные. Они используются при производстве, более чем 80% всех разновидностей парфюмерной продукции [5]. Как показали более ранние исследования [6], например, молекулы 4,7-дигидроксикумарина и 6,7-дигидроксикумарина обладают достаточно большим количеством каналов диссоциативного распада. В продолжении этих исследований, представленной работе, был проведен детальный анализ методом МС ОИ РЗЭ еще одного вещества из этого класса-кумарин-3-карбоновой кислоты.

Методика эксперимента и квантовохимических расчетов. Исследованный образец был приобретен в компании Сигма-Алдрич, продукт с номером L07133 (кумарин-3-карбоновая кислота, степень чистоты 97%). Вещество использовалось без дополнительной очистки и испарялось в ячейку столкновений при температурах 100 и 110°C, чтобы не допустить осаждения молекул вещества на более холодные стенки ячейки, которые были прогреты до температур 90 и 100°C, соответственно. Затем, через ячейку столкновений, заполненную газом исследуемого вещества при давлениях, отвечающих парным столкновениям, пропускался сфокусированный пучок квазимонохроматических электронов. Токи образующихся отрицательных ионов регистрировались масс-спектрометрически (секторное магнитное поле) в зависимости от энергии налетающих электронов в диапазоне энергий 0–15 эВ. Полуширина распределения электронов по энергии составляла 0.4–0.5 эВ на полувысоте, ток электронов ~ 1 мкА, ускоряющее напряжение – 4 кВ.

Теоретический анализ вакантных орбиталей молекулы проводили с использованием квантово-химических расчетов энергий орбиталей исследованных методами теории

функционала плотности (DFT) с помощью гибридного функционала B3LYP [7] в базе 6-31G(d), реализованными в программном пакете Gaussian 09 [8]. Для уточнения рассчитанных значений энергий орбиталей (virtual orbital energies, VOE) использовали подход, предложенный в работе [9], состоящий в корректировке – масштабировании согласно результатам исследований вакантных состояний для малых сопряженных органических молекул [9].

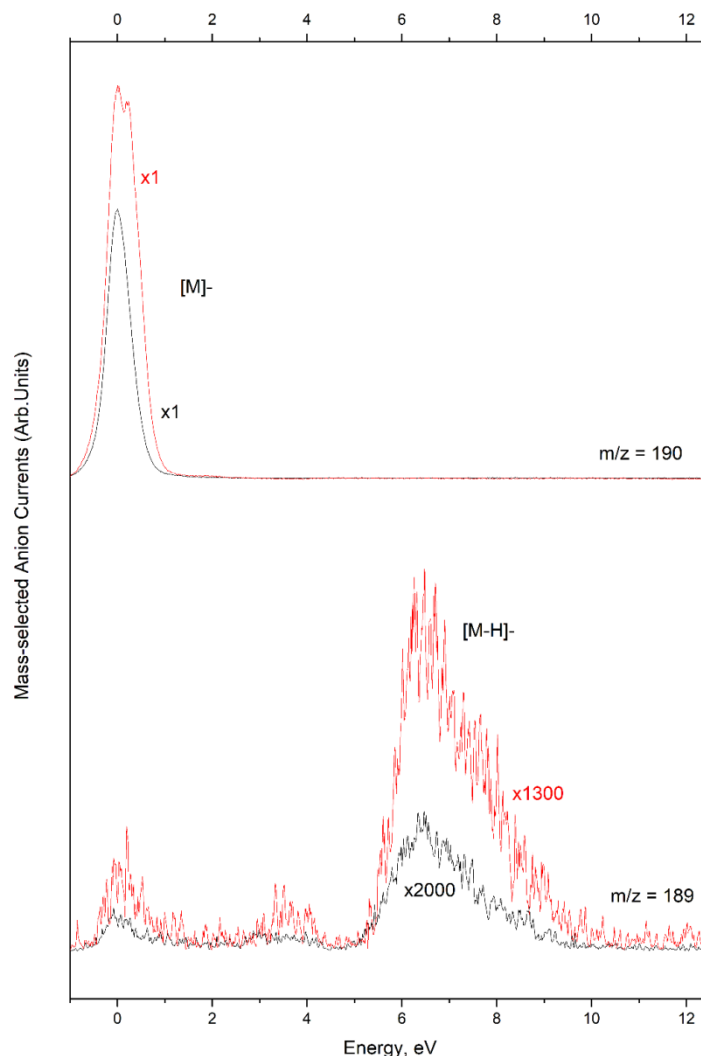


Рис.1. Спектр ДЗЭ для кумарин-3-карбоновой кислоты при 90 (красная линия) и 100°C (черная линия)

Результаты и квантово-химические расчеты. Токи масс-сепарированных ОИ, образованных при взаимодействии электронов с молекулами кумарин-3-карбоновой кислоты, приведены в зависимости от энергии электронов на рис. 1 (в порядке убывания интенсивности) для двух экспериментов при температуре ячейки 90 и 100°C, соответственно.

Анализ кривых эффективного выхода фрагмента [M-H]- позволяет сделать вывод о том, что молекулы соединения захватывают электроны в трех резонансах при энергиях ~0.3, ~3.5 эВ и широкой области энергий ~6,7 эВ и выше (см. рис.1). Как правило, резонансные состояния отрицательных ионов, определяющие положения максимумов спектра диссоциативного захвата электронов (ДЗЭ) при энергиях меньше 3-4 эВ, образуются по механизму резонанса формы [10, 11], т.е. путем захвата электрона на одну из вакантных МО π -типа, поскольку такие состояния являются более долгоживущими, нежели σ -состояния, следовательно, дают более заметный вклад в измеряемые спектры ДЗЭ. Согласно расчётам, молекула кумарин-3-карбоновой кислоты имеет шесть вакантных МО π -типа, причем первые

четыре из них находятся в диапазоне энергий до 4,7 эВ. Схематическое представление этих МО, а также их расчётные энергии с учетом масштабирования представлены на рис.2. Нижняя вакантная молекулярная орбиталь в молекуле находится в связанной области энергий и отвечает образованию стабильных состояний ОМИ. Предсказанные положения резонансов формы с захватом электронов на $\pi 2^*$ МО хорошо согласуются с экспериментальными пиками, наблюдаемыми около 0.3 эВ. Пик при ~ 3.5 эВ соответственно можно связать с орбиталями $\pi 3-5^*$. Резонансы с захватом e^- на орбиталь $\pi 6^*$, скорее всего, являются смешанными с электронно-возбужденными состояниями ОИ и могут объяснить максимумы экспериментальных токов, наблюдаемых около 4.5 эВ и выше.

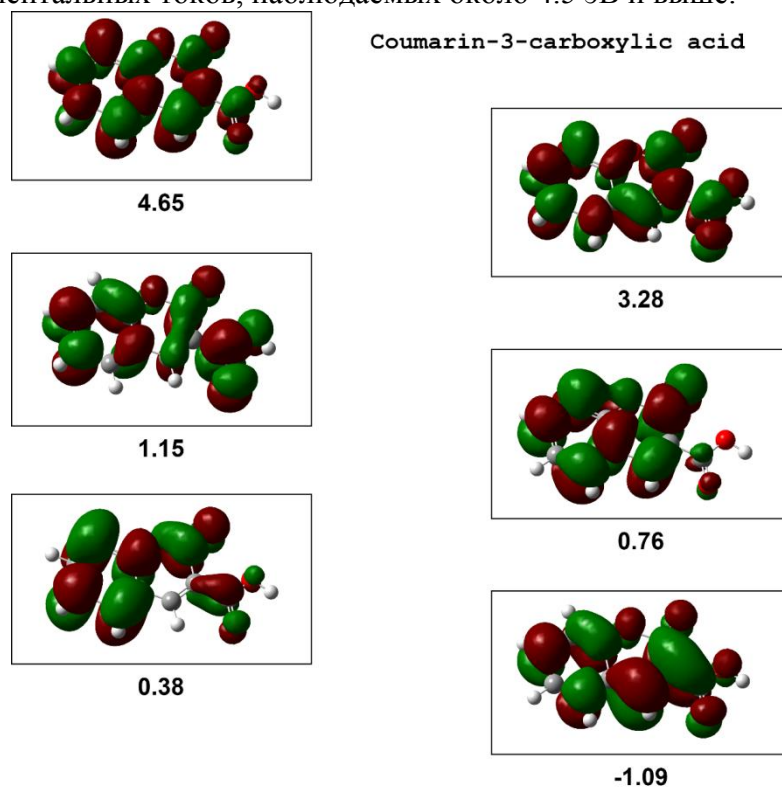


Рис. 3. Схематическое изображение и энергии первых шести вакантных МО π -типа для кумарин-3-карбоновой кислоты по данным расчёта методом B3LYP/6-31G(d) и масштабирования.

Заключение. В работе исследован резонансный захват медленных (0–15 эВ) электронов молекулами в газовой фазе. Образованные фрагментные отрицательные ионы были проанализированы масс-спектрометрически. Обнаружено существование электронно-возбужденных резонансов Фешбаха в области энергий электронов 6–8 эВ и резонансов формы при энергиях 0–4 эВ, связанных с захватом электронов на вакантные орбитали π -типа. В соединении также регистрировались ОМИ, обнаружена температурная зависимость в процессе их образования. В целом, можно говорить, что данное вещество, в отличие от 4,7-дигидрокумарина и 6,7-дигидрокумарина, является более стабильным к диссоциации под воздействием электронов низких энергий.

Работа выполнена в рамках гранта в форме субсидий в области науки из бюджета Республики Башкортостан для государственной поддержки молодых ученых – аспирантов и кандидатов наук (НОЦ-ГМУ-2021).

ЛИТЕРАТУРА

1. Buck L., Axel R. (1991). A novel multigene family may encode odorant receptors: a molecular basis for odor recognition. *Cell*, 65(1), 175-187.
2. Hoehn R.D., Nichols, D.E., McCorvy, J.D., Neven, H., Kais, S. (2017). Experimental evaluation of the generalized vibrational theory of G protein- 15 coupled receptor activation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201618422.

3. Turin L. (1996). A spectroscopic mechanism for primary olfactory reception. *Chemical senses*, 21(6), 773-791.
4. Pshenichnyuk S.A., Rakhmeyev R.G., Asfandiarov N.L., Komolov A.S., Modelli A., and Jones D., *J. Phys. Chem. Lett.* 9, 2018, 2320.
5. Egan D. et al. The pharmacology, metabolism, analysis, and applications of coumarin and coumarin-related compounds // *Drug metabolism reviews*. – 1990. – Т. 22. – №.5. – С. 503-529.
6. Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А., *Математическая физика и компьютерное моделирование*. 2020. Том 23. № 3, стр. 45-59
7. Slater T.F., Cheeseman K.H., Ingold K.U., Rice-Evans C., Sies H. Carbon tetrachloride toxicity as a model for studying free-radical mediated liver injury // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences*. – 1985. – Т. 311. – №. 1152. – С. 633-645.
8. Schramm S., Navizet I., Naumov P., Nath N.K., Berraud Pache R., Oesau P., Weiss D. and Beckert R., *Eur. J. Org. Chem.*, 2016. – 678.
9. Scheer A.M., Burrow P.D., π^* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations, *J. Phys. Chem. B.*, 110, P.17751-17756 (2006).
10. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. – М.: Наука, 1981. – 159 с.
11. Kiracofe J.C., Tschumper, G.S., Schaefer, H.F. III et al., *Chem. Rev.* 2002. №102. – P. 231.
12. Asfandiarov N.L. et al, "Dissociative electron attachment to 3-benzelidene-phthalide and phenolphthalein molecules", *The Journal of Chemical Physics* 151, 134302 (2019).
13. Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Маркова А.В., Сафронов А.М., *Математическая физика и компьютерное моделирование*. – Том 24. – № 2. – 2021. – С. 54-67.
14. Мавродиев В.К. и др. Механизм образования и особенности фрагментации отрицательных молекулярных ионов аллилсиланов // *Химия высоких энергий*. – 2009. – Т. 43. – №. 2. – С. 117-121.

*Пашаева З.Н., канд.хим.наук., доц.
лаборатории «Функциональные олигомеры»
Института Нефтехимических процессов
Национальной Академии Наук Азербайджана
(Баку, Азербайджан)*

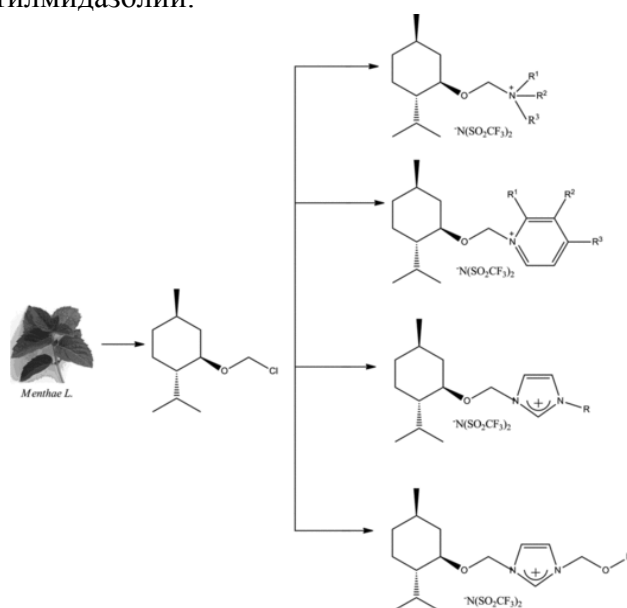
ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ (-)-МЕНТОЛА

Аннотация. В рассмотренной статье представлен обзор научных результатов в области применения ионных жидкостей на основе (-)-ментола в различных химических процессах. Показаны перспективы применения ионных жидкостей на основе (-)-ментола в качестве катализаторов и растворителей в химических реакциях.

Ключевые слова: ионные жидкости, ментол, катализаторы реакций, растворители, зеленая химия

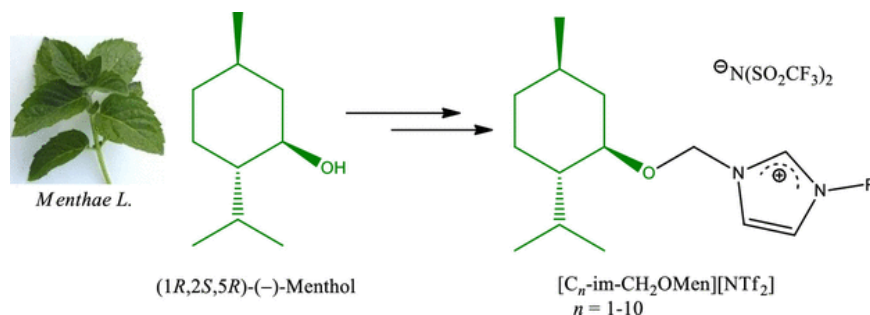
Ионные жидкости представляют собой жидкости, содержащие только ионы. Это соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды (ниже 100⁰С). Одними из основных особенностей ионных жидкостей является их высокая вязкость и низкая температура плавления. Они получили самое широкое распространение для использования в качестве экологически безопасных («зеленых») растворителей и катализаторов в различных химических процессах. В этой работе показаны результаты исследований в области синтеза и применения ионных жидкостей на основе (-)-ментола, а также показаны перспективы их применения в органическом синтезе и катализе.

Так, в работе [1] показано существенное влияние катионных структур хиральных ионных жидкостей на их физические свойства. Проведен анализ структуры бис(трифторметансульфонил)имидов аммония, алкилимидазолия, алкоксиметилимидазолия и пиридиния. Было проведено сравнение физических свойств различных жидких солей по плотности, вязкости, термическому разложению и температуре стеклования. Установлено, что наименьшие плотность и вязкость характерны для бис(трифторметансульфонил)имидов 1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]-3-алкилимидазолия и триалкил[(1R,2S,5R)-(-) бис(трифторметансульфонил)имиды-ментоксиметил]аммония. Более того, самый большой диапазон жидкости характеризует бис(трифторметансульфонил)имиды 3-алкоксиметил-1-(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметилмидазолий.



Проведены исследования биотической активности восьми хиральных ионных жидкостей с природным компонентом в виде (-)-ментола с конфигурацией (1R,2S,5R) против базидиомицетов и несовершенных грибов [2]. Оптически активные соли имидазолия были протестированы на примере нескольких асимметричных хлоридов 3-алкил-1-[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолия с различными алкильными заместителями (от метилового до додецилового) и одного симметричного 1,3-бис[(1R,2S,5R)-(-)-ментоксиметил]имидазолий хлорида, содержащего два (1R,2S,5R)-(-)-ментольных заместителя. Микологические тесты проводились с грибами бурой и белой гнили, а также с мицелиальными грибами, то есть плесневыми грибами и грибами синей гнили. Новые оптически активные соединения продемонстрировали разнообразную фунгицидную эффективность, которая зависела от химической структуры функциональных групп. Природный (-)-ментоловый компонент, введенный в качестве заместителя в ионные жидкости, оказался оптически активным соединением с активностью в отношении разрушающих древесину грибов. (1R,2S,5R)-(-)-ментол был особенно активен против тестируемых грибов. Фунгицидная ценность имидазолия хлорида с двумя (-)-ментоловыми заместителями в отношении *Coniophora puteana* составляла от 1,8 до 2,9 кг м⁻³. Исследованы адсорбционные процессы на древесине сосны обыкновенной и устойчивость к вымыванию водой. Сорбционные свойства симметричных солей с двумя оптически активными (-)-ментоловыми заместителями очень хорошо согласуются с моделью адсорбции Фрейндлиха. Спектры ослабленного полного отражения в инфракрасной области подтвердили, что метиленовые группы алифатического заместителя, кольцо гетероциклического имидазола, а также эфирный мостик природного (-)-ментолового компонента были зафиксированы в структуре пропитанного компонента древесины сосны (*Pinus sylvestris* L.). Положительные результаты побуждают к дальнейшим исследованиям потенциального применения новых функциональных хиральных ионных жидкостей для защиты древесины.

В работе [3] исследуются транспортные свойства ионных жидкостей на основе бис(трифторметилсульфонил)имида с природной (1R,2S,5R)-(-)-ментоловой составляющей в катионной части. В частности, авторы исследовали зависимость динамической вязкости и электропроводности от длины алкильной цепи. Важным выводом этого исследования является то, что оба свойства показывают немонотонное поведение по отношению к длине алкильной цепи. Немонотонная зависимость является препятствием для установления взаимосвязей между структурой и транспортными свойствами гомологов. Чтобы преодолеть эту трудность, авторы рекомендуют быстрый скрининг свойств с использованием разработанной теоретической модели, которая позволяет эффективно прогнозировать вязкость с помощью метода группового вклада. Как показано в этом исследовании, модель позволяет надежно прогнозировать вязкость в исследуемой серии с общим относительным отклонением менее 8%.



Результаты исследований представлены в табл. 1.

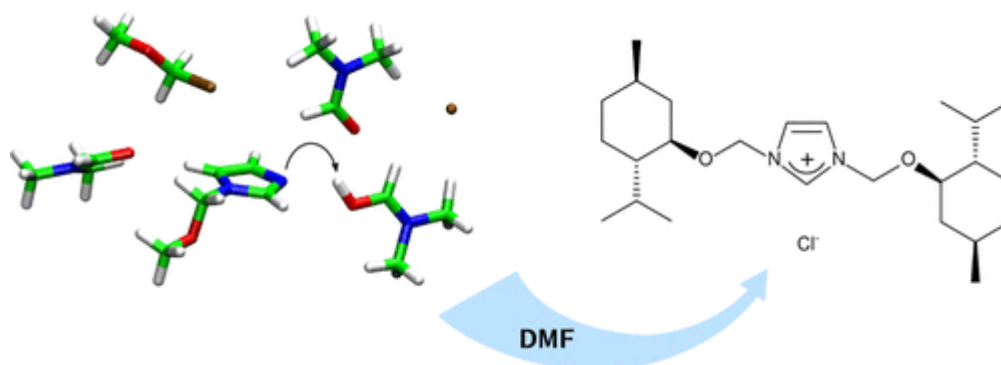
Таблица 1.

Физические свойства синтезированных ионных жидкостей

Ионная жидкость	R	Температура начала кипения. °C	T _г , °C	Плотность, г/см ³
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	CH ₃	503,15	229,15	1,3320
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₂ H ₅	498,15	227,15	1,3104
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₃ H ₇	503,15	225,15	1,2875
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₄ H ₉	503,15	222,15	1,2733
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₅ H ₁₁	503,15	223,15	1,2570
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₆ H ₁₃	498,15	223,15	1,2350
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₇ H ₁₅	503,15	222,15	1,2241
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₈ H ₁₇	498,15	223,15	1,2152
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₉ H ₁₉	503,15	222,15	1,2008
[imidCH ₂ OMent]N(SO ₂ CF ₃) ₂	C ₁₀ H ₂₁	503,15	222,15	1,1889

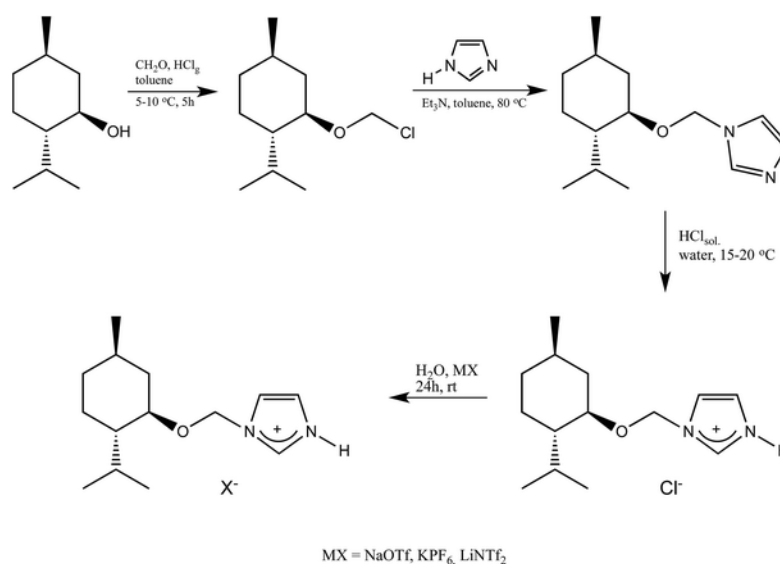
Несколько симметричных солей имидазолия были получены из природного хирального (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментола [4]. Первый хлорид 1,3-бис[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоксиметил] имидазолия, который является прототипом ионных жидкостей, был получен двумя разными методами. Кроме того, был проведен метатезис этого симметричного хлорида имидазолия с различными солями. Реакция ионного обмена протекает гладко с удовлетворительным выходом от 97,5 до 99,5%. Полученные соли 1,3-бис [(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоксиметил]имидазолия стабильны на воздухе, при контакте с водой и в широко используемых органических растворителях. Кроме того, они нелетучие и негорючие. Обсуждаемые симметричные соли относятся к хиральным ионным жидкостям, в которых хиральность заключена в катионе и связана с присутствием оптически активного (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)- ментола. Диастереотопные протоны в Н ЯМР были подробно описаны. Более того, спектры ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР показали заметные различия в химических сдвигах в зависимости от используемого аниона. Сравнивая различия в значениях химических сдвигов, анионы были упорядочены в соответствии с их возрастающей защитной способностью. Обсуждено изменение электронной плотности вокруг имидазолиевого кольца.

Новый симметричный хлорид имидазолия из природного хирального (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментола можно эффективно получить двумя разными способами [5]. Первый метод включает особый тип реакции Меншуткина с использованием нового 1-(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоксиметилимидазола в качестве амина, хлорметил (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоловый эфир в качестве кватернизационного агента и гексан в качестве растворителя. Во втором методе имидазол, хлорметил (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоловый эфир и ДМФА. Чтобы понять этот конкретный тип реакции, были использованы квантово-химические расчеты на уровне DFT. Сообщается о получении и описании хлорида 1,3-бис[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоксиметил] имидазолия.



Получена и охарактеризована новая группа хиральных ионных жидкостей на основе солей имидазолия [6]. Полученные хиральные ионные жидкости стабильны на воздухе, при контакте с водой и известными органическими растворителями. Определены их физико-химические свойства, рентгеновская структура монокристаллов, антимикробная активность и антиэлектростатические эффекты. Синтезированные хиральные ионные жидкости оказались не только потенциальными новыми растворителями в асимметричном синтезе, но и эффективными дезинфицирующими средствами с антиэлектростатической активностью.

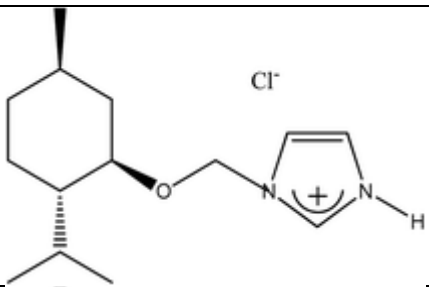
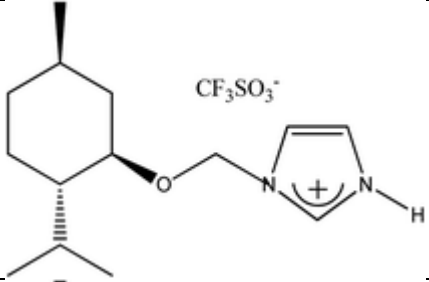
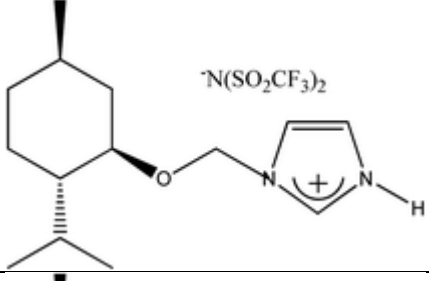
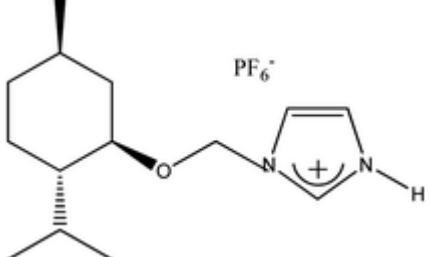
В работе [7] новые хиральные протонные соли имидазолия, содержащие (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоловый заместитель в катионе и четыре различных аниона (хлорид, гексафторфосфат, трифторметансульфонат и бис(трифторметилсульфонил)имид), были эффективно получены и подробно охарактеризованы. Был проведен подробный анализ ЯМР, и обсуждено сравнение химических сдвигов протонов и атомов углерода катиона имидазолия в зависимости от природы аниона. Также были определены удельное вращение, растворимость в обычно используемых растворителях, термические свойства, включая температуры фазовых переходов, и термическая стабильность. Три синтезированных третичных соли (анион Cl, PF₆ или OTf) были твердыми кристаллическими веществами; 1-*H*-3-[(1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-ментоксиметил]имидазолий бис(трифторметилсульфонил)имид, (-)-[H-Ment-Im][NTf₂] был жидкостью при комнатной температуре. Хиральные протонные соли использовали в реакции Дильса-Альдера в качестве тестовой реакции, и результаты сравнивали с результатами для апротонных хиральных ионных жидкостей, имеющих такой же хиральный заместитель в катионе (1*R*, 2*S*,5*R*)-(-)-ментол с анионом бис(трифторметилсульфонил)имида. Как протонные, так и апротонные хиральные соли, используемые в реакции Дильса-Альдера, были чистыми (-) - энантиомерами, что определяли методом ЯМР с тетрабутиламмониевой солью в качестве хирального сдвигающего реагента. Протонные соли имели явно более высокие соотношения *эндо/экзо*, чем апротонные. Стереоселективность достигла такого же высокого уровня даже после четвертого рецикла (-)[H-Ment-Im][NTf₂] в реакции этилвинилкетона с циклопентадиеном при температуре -35°C.



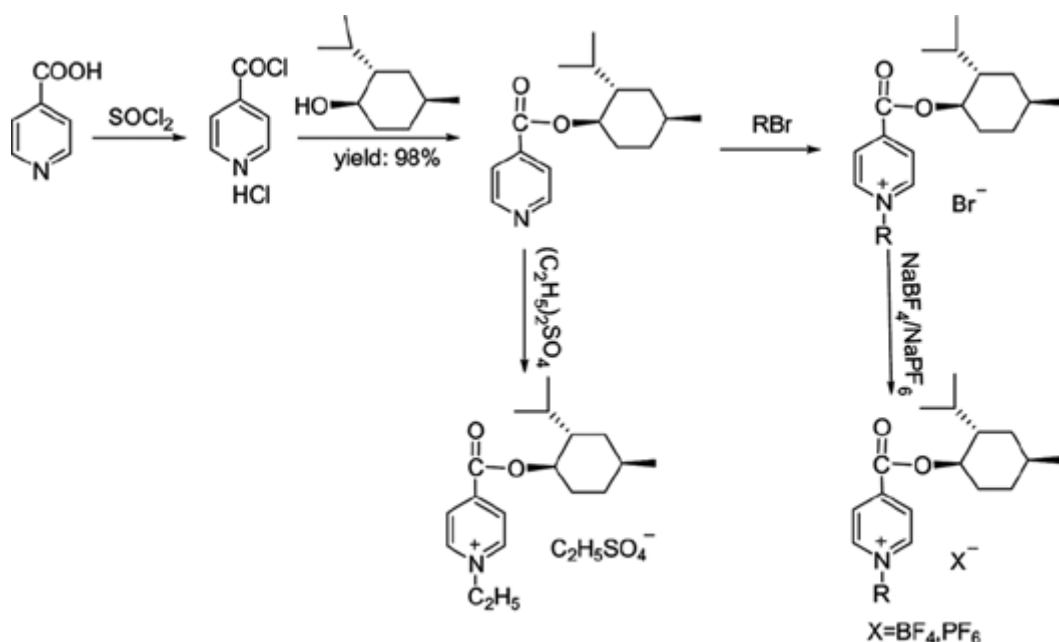
В табл. 2 показаны выходы и содержание ПАВ в составе ионной жидкости

Таблица 2.

Состав и содержание ПАВ ионных жидкостей

Ионная жидкость	Название	Выход, %	Содержание ПАВ, %
	(-)-(H-Ment-imid)Cl	93,0	99,7
	(-)-(H-Ment-imid)OTf	95,5	99,1
	(-)-(H-Ment-imid)NTf ₂	93,7	98,4
	(-)-(H-Ment-imid)PF ₆	96,9	99,6

Тринадцать новых хиральных ионных жидкостей, содержащих (-)-ментильную группу, были легко получены из изоникотиновой кислоты с выходами 35–90 %. Обсуждались свойства и характеристики этих соединений, а также анализировалось изменение оптического вращения [8].



Сообщается [9], что терпены представляют собой группу соединений, имеющих характерный скелет, состоящий из соединенных «голова к хвосту» пятиуглеродных изопреновых единиц. Их производные – терпеноиды более разнообразны, в том числе некоторые спирты, альдегиды, кетоны и кислоты. В последние годы растет интерес к терпеновым спиртам как к природным пахучим соединениям. Ментол, признанный ароматом мяты, является самым популярным. Обладает обезболивающим и антисептическим действием, поэтому широко применяется не только в парфюмерной, но и в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности. Привлекательность терпеновых спиртов заставляет все больше и больше исследователей использовать эти соединения в качестве субстратов в органическом синтезе. Ожидается, что новые соединения, полученные таким образом, будут демонстрировать неописанные до сих пор интересные прикладные свойства. Ионные жидкости, содержащие (1R,2S,5R)-(-)-ментол и (1S)-эндо(-)-борнеол в качестве компонента, являются отличным примером этого применения. Присутствие оптически активных центров важно, поскольку благодаря им эти терпеновые спирты являются источником хиральности и могут использоваться в асимметричном синтезе.

Шесть новых хиральных солей пиридиния с хиральным заместителем у четвертичного атома азота были синтезированы с высокими общими выходами из (-)-ментола в качестве дешевого хирального предшественника и идентифицированы методами ЯМР спектроскопии. Было показано, что тип аниона влияет на химический сдвиг протонов, прилегающих к четвертичному атому азота, и физические свойства этих солей. Соли с NTf₂ или NPF₂ находились в жидком состоянии при комнатной температуре и характеризовались самой высокой термической стабильностью среди других. Кроме того, хиральная ионная жидкость с NTf₂ анионом использовалась в качестве растворителя в реакции Дильса-Альдера и дала более высокий выход и стереоселективность, чем в ионных жидкостях с ахиральными катионами. Синтезированные хиральные соли могут использоваться в качестве хиральных растворителей в синтезе и вспомогательных веществ в аналитических методах для улучшения хирального распознавания [10].

В работе [11] представлен новый подход к дизайну ионных жидкостей с биологической активностью. Структурный анализ биоактивных соединений был разработан технологическим и экономичным способом на основе солей с потенциальными противогрибковыми свойствами. Длина алкильной цепи, а также компонент для конкретной задачи в катионе, тип аминного ядра и тип аниона были рассмотрены как факторы, оказывающие существенное влияние на биологическую активность. Авторы показали синтез и характеристику ионных жидкостей на основе производных монотерпена – (1R,2S,5R)-(-)-ментола и бициклического (1R)-эндо-(+)-фенхола из возобновляемых источников. Эти новые

соли были синтезированы с высокими выходами (> 96%) в мягких условиях за счет двухступенчатого метода. Изучены их физико-химические свойства (температура плавления, термическая стабильность, форма кристалла. Удельное вращение, содержание поверхностно-активного вещества, растворимость и поверхностная активность). Полученные результаты свидетельствуют о влиянии стерических затруднений соли на реакционную способность и другие свойства исследуемых соединений. Селективность противогрибковой терапии изучали с использованием монослоя Ленгмюра, имитирующего грибок (эргостерин) и млекопитающее (холестерин). Модельное исследование подтвердило избирательную дестабилизирующую активность ионных жидкостей на основе терпенов на мембране грибов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Feder-Kubis J. Physical Properties of Chiral Ionic Liquids Based on (–)-Menthol / J. Feder-Kubis // *Phosphorus, Sulfur and Silicon and the Related Elements*. – 2013. – Vol. 188, N 4. – pp. 515-520.
2. Zabielska-Matejuk J. Chiral ionic liquids with a (–)-menthol component as wood preservatives / J. Zabielska-Matejuk, J. Feder-Kubis, A. Stangierska, P. Przybylski // *Holzforschung*. – 2017. – Vol. 71, N 9. – pp. 216-223.
3. Gardas R. On the Influence of the Menthol Moiety on the Transport Properties of a Homologue Series of Functionalized Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Room-Temperature Ionic Liquids: A Quest for the Structure–Property Relationship // R. Gardas, J. Feder-Kubis, M. Geppert-Rybczynska // *J. Phys. Chem. B*. – 2021. – Vol. 125, N 30. – pp. 8502-8510.
4. Feder-Kubis J. Synthesis and spectroscopic properties of symmetrical ionic liquids based on (–)-menthol / J. Feder-Kubis // *Journal of Molecular Liquids*. – 2017. – Vol. 226. – pp. 63-70.
5. Szefczyk B. Symmetrical Imidazolium Chloride Based on (–)-Menthol: Synthesis, Characterization, and Theoretical Model of the Reaction / B. Szefczyk, J. Feder-Kubis, M. Kubicki // *J. Org. Chem*. – 2015. – Vol. 80, N 1. – pp. 237-246.
6. Kubicki M. 3-Alkoxyethyl-1-(1R,2S,5R)-(–)-menthoxyethylimidazolium salts-based chiral ionic liquids / M. Kubicki, J. Feder-Kubis, J. Pernak // *Tetrahedron Asymmetry*. – 2010. – Vol. 21, N 21-22. – pp. 2709-2718.
7. Janus E. Chiral protic imidazolium salts with a (–)-menthol fragment in the cation: synthesis, properties and use in the Diels–Alder reaction / E. Janus, M. Gano, J. Feder-Kubis, J. Sosnicki // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – pp. 10318-10331.
8. Miao C. Synthesis of Novel Chiral Ionic Liquids Based on (–)-Menthyl Isonicotinate / C. Miao, T. Xiaohua, Z. Xiang, J. Wu // *Synthetic Communication*. – 2017. – Vol. 42, N 17. – pp. 2555-2563.
9. Swierczek U. Saturated terpene alcohols – properties and applications in the synthesis of ionic liquids / U. Swierczek, J. Feder-Kubis // *Technical issues*. – 2015. – N 4. – pp. 39-46.
10. Janus E. Chiral pyrrolidinium salts derived from menthol as precursor – synthesis and properties / E. Janus, M. Gano // *Polish Journal of Chemical Technology*. – 2017. – Vol. 19, N 3. – pp. 92-98.
11. Wnetrzak A. Terpene-Based Ionic Liquids from Natural Renewable Sources As Selective Agents in Antifungal Therapy / A. Wnetrzak, J. Feder-Kubis, A. Chachaj-Brekiesz // *ACS Biomaterials – Science and Engineering*. – 2020. – Vol. 6. – pp. 3832-3842.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭНЕРГИИ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ МЕТОДАМИ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ ДЛЯ МОЛЕКУЛ КУМАРИНА И ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОКСАЛИНА

Аннотация. С использованием метода теории функционала плотности (DFT), был исследован ряд соединений, образующих долгоживущие отрицательные молекулярные ионы при резонансном захвате электрона – кумарин, 2-метилхиноксалин, 2,3-диметилхиноксалин. Для данных веществ, из эксперимента методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, известны энергии сродства к электрону (E_a). Было показано, что результаты квантово-химических расчетов методом DFT хорошо коррелируют с экспериментальными данными.

Ключевые слова: резонансный захват электрона, отрицательные молекулярные ионы, сродство к электрону

Адиабатическое сродство к электрону E_{Aa} – одна из важнейших, с точки зрения физики и химии, энергетических характеристик молекул. Оно в комбинации с энергией ионизации, характеризуют донорно-акцепторные и окислительно-восстановительные свойства молекул. С помощью него можно определить ширину расщепления между высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО) молекулярной орбиталью (МО). Величина этого расщепления используется для поиска связей и корреляций между электронной структурой и активностью молекул [7]. Сродство к электрону определяет набор возможных каналов диссоциации отрицательных ионов (ОИ) и стабильность относительно выброса избыточного электрона (по-другому – среднее время автоотщепления τ_a) [3, 9].

Для теоретической оценки сродства к электрону по результатам квантово-химических расчетов можно использовать классическое определение понятия сродства к электрону: сродство к электрону равно разности полных энергий нейтральной молекулы и анион-радикала. Причем, различают вертикальное и адиабатическое сродство к электрону. Разница в расчете заключается в том, что в случае адиабатического сродства анион-радикал оптимизируется, а в случае вертикального сродства – сохраняется геометрическая структура нейтральной молекулы.

В плане результатов экспериментального измерения сродства к электрону, различные методы дают противоречивую друг другу информацию. Так результаты лазерной фотоэлектронной спектроскопии (ЛФЭС) [6] и метод ион-молекулярного равновесия в газовой фазе (ИМР) [11], могут отличаться друг от друга до 30%. Другой используемый метод – метод спектроскопии проходящих электронов (СПЭ) [15, 10] позволяет измерять энергии вертикального захвата электронов, которые, как считается, по энергиям совпадают с положением вакантных молекулярных орбиталей молекулы мишени в области низких энергий (до 4 эВ). Для исследования же вакантных орбиталей при более высоких энергиях, предпочтение обычно отдают методу спектроскопии проходящих электронов (СПТ). Так же, нами и нашими коллегами была разработана методика количественной оценки величины E_{Aa} по данным о средних временах жизни молекулярных ОИ [5, 4, 1], в эксперименте масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов. Данный метод позволяет исследовать структуру вакантных орбиталей в более широком диапазоне энергий (0-15 эВ) и дает гораздо меньшие расхождения с методами СПЭ и СПТ, чем методы ЛФЭС и ИМР.

Несмотря на очевидные успехи [12], даже при использовании достаточно больших базисов, включающих диффузные функции, далеко не всегда удается получить удовлетворительное согласие экспериментальных и рассчитанных значений. Однако можно предположить, что применение процедуры масштабирования энергий виртуальных МО позволит достичь удовлетворительной корреляции между расчетом и экспериментом [16]. Причем, для разных типов вакантных орбиталей, в методах СПЭ и СПТ, необходимо применять различные масштабирующие коэффициенты. Как показывает опыт расчетов, расширение базиса за счет включения диффузных функций приводит к понижению полной энергии аниона, но мало сказывается на энергии нейтральных молекул. Как следствие, расчетная абсолютная величина E_{Aa} растет. Именно поэтому в работах [13, 14] рекомендуется использовать для оценки энергии сродства к электрону базис 6-31+G(d).

В представленной работе, с использованием метода DFT, было проведено квантово-химическое моделирование молекул ряда веществ, образующих долгоживущие отрицательные молекулярные ионы при резонансном захвате электрона. Для сравнения с теоретическим расчетом методом DFT были выбраны данные об адиабатическом сродстве к электрону полученные методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов для кумарина [1] и для двух производных хиноксалина – 2-метилхиноксалина, 2,3- диметилхиноксалина [2].

Методика эксперимента. Как было показано в работе [1], метод масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов позволяет получать экспериментальные данные как бы в трехмерном формате. С помощью модернизированного для изучения отрицательных ионов масс-спектрометра МИ-1201, можно записывать как сигнал (масс-спектр) зависимости тока анионов от массы/заряда, так и так называемые кривые эффективного выхода, которые представляют из себя зависимости тока отрицательных ионов от энергии налетающих квазимонохроматических электронов. Данная особенность позволяет нам узнать при какой энергии электронов, сталкивающихся с молекулами, образовались те или иные фрагментарные отрицательные ионы или же их нейтральные компоненты. Позже, используя данную информацию, можно интерпретировать, с помощью квантово-химических расчетов, какой именно произошел процесс в ходе передачи дополнительной колебательной энергии изолированной молекуле. Обычно это либо перегруппировки отдельных групп атомов в молекуле, миграция атомов, либо же разрыв какой-либо связи. В случае же, если молекула захватывает электрон тепловых энергий, между ней и электроном образуется связанное резонансное состояние, по-другому именуемое молекулярным ОИ. С помощью анализа косвенных параметров, можно даже измерить время существования таких резонансных состояний (время жизни молекулярных ОИ).

Для измерения среднего времени жизни молекулярных ОИ относительно выброса электрона, масс-спектрометр фиксируют на режим регистрации отрицательных ионов M^- исследуемого вещества. На I этапе эксперимента записывают кривую эффективного выхода анионов, как функцию, зависящую от энергии электронов ε . В данном случае, фиксируется полный ток всех частиц присутствующих во второй полевой области. Затем, на II этапе, перед входом во вторичный электронный умножитель подают отклоняющий потенциал для отклонения заряженной компоненты пучка исследуемых частиц. В итоге, в данном случае, записывается сигнал нейтральных частиц, образовавшихся путем автоотщепления электронов от отрицательных МИ за время их дрейфа во второй бесполовой области, т.е. после масс-анализирующего магнита, но до системы регистрации. В связи с тем, что процесс автоотщепления является спонтанным, его, как и все такого рода процессы, можно описать с помощью статистической модели. В предположении экспоненциального закона распад молекулярных ОИ путем автоотщепления, среднее время жизни определяется выражением:

$$\tau_a = -\frac{t_0}{\ln\left(1-\frac{I_n}{I}\right)} \quad (1)$$

где t_0 – время дрейфа ионов во второй бесполеовой области, I_n – число нейтральных частиц (II этап эксперимента), I – число ионов и нейтральных частиц (I этап измерений). Такой метод измерения τ_a был предложен Эдельсоном [8] и адаптирован Хвостенко для приборов со статическими масс-анализаторами [3]. Сравнивая результаты измерений с предсказаниями в рамках модели Аррениуса, можно их сопоставить, с расчетами модели, сделанными для времени за которое анион может достигнуть исходной (молекулярной) геометрии после ее релаксации основное электронное состояние и перехода избыточной энергии в колебательную подсистему. Зная это время, в рамках используемой модели уже можно посчитать ЕАа. Подробно методика его расчета представлена в работах [1, 2].

Все исследуемые вещества были куплены в компании Sigma-Aldrich и использовались без дополнительной очистки. Каждое из них испарялось в ячейку столкновений масс-спектрометра при определённой именно для него температуре. Так для 2-метилхиноксалина (продукт 15531АЕ, степень чистоты 97%) температура составила $T=50$ °С, для 2,3-диметилхиноксалина (продукт 27096-242, степень чистоты 97%) $T=80$ °С, для кумарина (продукт С4261, степень чистоты 99 %) $T=80$ °С. Для предотвращения осаждения испаренных продуктов молекул на стенки ячейки столкновений, она так же нагревалась, на температуры большие, чем температуры испарения веществ на 10 °С. Вакуум в ячейке поддерживался на уровне 6×10^{-6} Па. Такие показатели позволяют обеспечить так называемые одночастичные парные столкновения – столкновения между одной молекулой и одним электроном. Эти данные о температурах внутри систем, так же учитывались при последующих квантово-химических расчетах.

Методика расчетов. Очевидным преимуществом расчетов в базисах с минимальными добавками диффузных функций является их экономичность с точки зрения затрат машинного времени. Поэтому, мы решили произвести квантово-химические расчеты для исследованных молекул с помощью гибридного функционала В3LYP в нескольких различных базисах: 3-21G–валентно-расщеплённый, остовные орбитали (ОО) построены из 3 сгруппированных примитивов, внутренняя часть валентных орбиталей построена из 2 примитивов, а внешняя из одной гауссовой функции; 6-31G– валентно-расщеплённый базис, где ОО построены из 6 сгруппированных примитивов, внешняя также представлена одной гауссовой функцией; 6-311G– соответственно трижды валентно-расщеплённый базис, где ОО построены из 6 сгруппированных примитивов, а валентные орбитали расщеплены на три функции, представленные тремя, одной и одной гауссовыми функциями

К каждому базисному набору можно добавить поляризационные и диффузные функции. Диффузные функции являются s- или p-функциями, и их обозначают знаком «+» перед буквой G. Один «+» означает, что добавлены диффузные функции к тяжёлым атомам. Два «++» означает, что добавлены ещё и диффузные функции к атомам водорода. Диффузные функции добавляют только к тяжёлым атомам в том случае, если исследуемые процессы не включают атомы водорода.

Результаты и выводы. Результаты квантово-химических расчетов представлены в таблице 1. Все они были проведены методом DFT в программном пакете Gaussian 09 с помощью гибридного функционала В3LYP.

Таблица 1.

Результаты квантово-химических расчетов

	ЕАа DFT, эВ				
	3-21+G(d)	6-31+G(d)	6-31+G(d,p)	6-311+G(d)	6-311+G(d,p)
2,3-диметилхиноксалин	0.94	0.56	0.57	0.61	0.62
2-метилхиноксалин	0.77	0.68	0.69	0.73	0.74
Кумарин	1.04	0.81	0.83	0.85	0.86

Согласно экспериментальным данным, адиабатическое сродство к электрону для кумарина [1], при $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ составило порядка 1.08 эВ (при $t_0 = 100$). Для 2-метилхиноксалина [2], в эксперименте при $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ данное сродство было около 0.76 эВ (при $t_0 = 1000$). В эксперименте же с 2,3-диметилхиноксалином [2], при $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ сродство к электрону составило 0.98 эВ (при $t_0 = 100$). Как мы видим, данные значения имеют достаточно большую зависимость от показателя t_0 , который, как предполагается, очень сильно меняется от класса соединения. Пока нет единого подхода по каким признакам и критериям подбирать этот параметр, поэтому погрешность экспериментальных данных можно считать порядка 10-15 % [5, 1].

Как показывают квантово-химические расчеты адиабатического сродства к электрону для данных соединений (таб.1), с помощью метода DFT с гибридным функционалом B3LYP, можно достаточно объективно описывать процессы связанные с автоотщеплением электронов от отрицательных молекулярных ионов. Показатели адиабатического сродства рассчитанные при различных базисах находятся в рамках погрешности эксперимента. Сравнение расчётных данных с экспериментальными, в предположении, что в экспериментах с кумарином и с 2,3-диметилхиноксалином $t_0 = 100$, а с 2-метилхиноксалином $t_0 = 1000$, позволяет сделать вывод о том, что наиболее предпочтительным в расчетах адиабатического сродства можно считать базис DFT B3LYP 3-21+G(d). Можно говорить, что данный базис хорошо сходится с результатами экспериментов методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, а также в отличие от четырех других является наиболее экономичным с точки зрения затрат машинного времени, так как использует меньшее количество примитивов и диффузных функций.

Заключение. С использованием метода теории функционала плотности, был исследован ряд соединений, образующих долгоживущие отрицательные молекулярные ионы при резонансном захвате электрона – кумарин, 2-метилхиноксалин, 2,3-диметилхиноксалин. Для данных веществ, из эксперимента методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, были известны энергии сродства к электрону (E_a). В ходе работы показано, что результаты квантово-химических расчетов методом DFT хорошо коррелируют с экспериментальными данными. При сравнении эффективности различных базисов для такого рода расчетов, было показано, что наиболее предпочтительным в расчетах адиабатического сродства к электрону можно считать базис DFT B3LYP 3-21+G(d). Данный базис хорошо сходится с результатами экспериментов методом масс-спектрометрии отрицательных ионов резонансного захвата электронов, а также в отличие от других является наиболее экономичным с точки зрения затрат машинного времени, так как использует меньшее количество примитивов и диффузных функций. В целом же, сравнивая результаты квантово-химических расчетов различными базисами, можно говорить, что сходимость экспериментальных данных с теоретическими будет больше зависеть от параметра t_0 эксперимента, чем от выбранных для расчетов видов базисов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Асфандиаров Н.Л., Пшеничнюк С.А. Определение сродства к электрону на основе экспериментально измеренных времен жизни отрицательных молекулярных ионов производных кумарина / М.М. Таюпов, Р.Г. Рахмеев, Н.Л. Асфандиаров, С.А. Пшеничнюк // Математическая физика и компьютерное моделирование. – 2020. – № 3. – С. 45-59.
2. Таюпов М.М., Рахмеев Р.Г., Маркова А.В., Сафронов А.М., Методы спектроскопии диссоциативного захвата электронов и теории функционала плотности для моделирования биологической активности производных хиноксалина /М.М. Таюпов, Р.Г. Рахмеев, А.В. Маркова, А.М. Сафронов // Математическая физика и компьютерное моделирование. – 2021. – № 2. – С. 54-67.
3. Хвостенко В.И. Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии – Москва: Изд-во Наука, 1980. – 250с.

4. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S, Nafikova E. P., Modelli A., Electron affinity evaluation for nitrobenzene derivatives using negative ion lifetime data / N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S Vorob'ev, E.P. Nafikova, A. Modelli // *Ibid.* – 2015. – V. 29. – P. 910-912.
5. Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S., Nafikova E.P., Elkin Y.N., Pelageev D.N., Koltsova E.A., Modelli A. Electron attachment to some naphthoquinone derivatives: long-lived molecular anion formation // *Rapid Commun. Mass Spectrom* – 2014. – V. 128. – P. 1580.
6. Corderman R.R., Lineberger W.C. // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1979. № 30. P. 347.
7. De Lima Ribeiro F.A., Ferreira M.M.C., Qsar model of the phototoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons // *Mol. Struct. THEOCHEM.* – 2005. – № 719. – P. 191.
8. Edelson, D. Autodetachment of electrons in sulfur hexafluoride / D. Edelson, J. E. Griffiths, K. B. McAfee // *The Journal of Chemical Physics.* – 1962. – Vol. 37. – P. 917-918.
9. Illenberger E., Momigny J. Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization / E. Illenberger, Momigny J. Gaseous // *New York.: Steinkopff Verlag Darmstadt, Springer Verlag,* – 1992. – P.344.
10. Jordan K.D., Burrow P.D. // *Chem. Rev.* 1987. № 7. P. 557.
11. Kebarle P., Chowdhury S. Electron affinities and electron-transfer reactions / P. Kebarle, S. Chowdhury // *Chem. Rev.* – 1987. – № 7. – P. 513.
12. Kiracofe J.C., Tschumper G.S., Schaefer H.F. III et al., *Chem. Rev.* – 2002. – № 102. – P. 231.
13. Modelli A., Hajgato B., Nixon J.F., Nyulaszi L., Anionic States of Six-Membered Aromatic Phosphorus Heterocycles As Studied by Electron Transmission Spectroscopy and ab Initio Methods/ A. Modelli, B. Hajgato, J.F. Nixon, L Nyulaszi// *J. Phys. Chem. A* – 2004. – № 108. – P. 7440.
14. Modelli A., Mussoni L., Fabbri D., Electron Affinities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of B3LYP/6-31+G* Calculations / A. Modelli, L. Mussoni, D. Fabbri// *J. Phys. Chem. A.* – 2006. – Vol. 110, iss. 20. – P. 6482-7447.
15. Schulz G.J. Resonances in electron impact on atoms/ G.J. Schulz // *Rev. Mod. Phys.* – 1973. – № 45. – P. 378.
16. Xiao Qing Zhu, Chun Hua Wang, *J. Org. Chem.* – 2010. – № 75. – P. 5037.

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ НАШЕГО МИРОЗДАНИЯ С ПОЗИЦИИ МОДЕЛЕЙ ИЗ РАЗНЫХ РАЗДЕЛОВ МАТЕМАТИКИ

Аннотация. С задействованием разных разделов математики: торических действий в топологии и комбинаторике, приближение функции двух переменных суммой произведений функции одного переменного в пространствах Соболева, бесконечнократных пространств петель при рассмотрении трансфера, теоремы Гротендика-Римана-Роха для неособых многообразий и др., рассматривая соответствующие их некоторые объекты с позиции моделей, показано, что эти модели при сопоставлении с состоянием системы с максимальной энтропией, соответствующей принципу наименьшего действия, весьма убедительно коррелируются между собой. Поэтому *цель данной статьи* - показать *подобие взаимодействия* соответствующих объектов в термодинамике, механике и математике. При этом, эта цель, может привести к некоторым Приложениям более детального изучения различных динамических систем, где от соответствующих моделей можно перейти к написанию алгоритмов и далее к написанию программ. Например при рассмотрении взаимодействия геодинамических составляющих Земли (атмосферы, её верхнего слоя – ионосферы). В Заключении формулируется, что при рассмотрении динамических систем, с позиции их более детального изучения, необходимо именно «взаимопроникновение» различных областей математических знаний, где принцип максимума энтропии соответствует принципу наименьшего действия и эти принципы должны выступать с позиции некоторого «регулятора».

Ключевые слова: подобие, регулятор, принцип, наименьшего, действия, максимум, энтропия, модельное, предложение

Введение. В недавно вышедшей статье [1], показано, что состояние системы с максимальной энтропией соответствует известному принципу наименьшего действия. В смысле – принцип максимума энтропии равновесной системы в термодинамике следует из ключевого принципа классической механики (второй закон термодинамики есть следствие законов механики). При этом рассматривается расширение канонического принципа наименьшего действия для неравновесных систем. На примере атмосферы Земли, рассматривается процесс установления стационарного состояния в неравновесной системе. Напомним, что при движении системы, принцип наименьшего действия возникает в связи с тем, что в каждой точке траектории, активная сила равна по величине и противоположна направлению инерциальной силе. При этом, работа совершается внешними силами по перемещению системы вдоль соответствующей траектории – минимальна. Замкнутая система в равновесном состоянии имеет максимальную энтропию.

В данной статье, с привлечением математических знаний из разных разделов, будет показано, что взаимоотношение соответствующих объектов, рассматривая их с позиции моделей – весьма убедительно коррелируется при сопоставлении с состоянием системы, где максимальная энтропия соответствует известному принципу наименьшего действия. Другими словами – имеем некоторое подобие (или аналогии) логических «ходов», обеспечивающих это соответствие.

В последнее время, формируется область исследований, богатой фундаментальными результатами и важными приложениями на основе «взаимопроникновения» идей, методов и достижений из различных разделов математических знаний. Это – комбинаторная геометрия и топология, алгебраической топологии и геометрии, теории особенностей, математическая физики и др. В данной статье, формулируется *Модельное предложение* с доказательством,

где представлено при сопоставлении принципа максимума энтропии с соответствующим ему принципа наименьшего действия с подобными этим принципам логическим «ходами» («конструкциями») конкретных объектов из разных разделов математики. Этим, в дальнейшем возможно будет обеспечить вышеуказанное «взаимопроникновение» этих объектов математики (друг в друга) с последующим возможным положительным эффектом в разных приложениях. На примере некоторых геодинамических составляющих нашей Земли (атмосфера, ионосфера), это в какой то мере здесь будет продемонстрировано.

Здесь, в дальнейшем, это соответствие принципа максимума энтропии принципу наименьшего действия *условно* представим соответственно как:

$$(pE \sim pA) (1).$$

Здесь символ \sim , есть символ соответствия.

Модельное предложение:

Действие соответствия принципа максимума энтропии принципу наименьшего действия (1), коррелируется при сопоставлении с подобными взаимоотношениями конкретных объектов в утверждениях (теоремах, леммах) из разных разделов математических знаний. Более общо – имеем некоторую модель подобия логических «ходов», «конструкций», где выражение (1) выступает в качестве «регулятора».

Доказательство

Продемонстрируем это «модельное поведение» с «регулятором» в следующих разделах математических знаний (с их относительно подробным рассмотрением для введения в курс дела) с их последующим обсуждением и поучительным примером от известного тополога Р. Мандельбаума.

а) Напомним, что модели произведений случайных матриц $g(n)$ имеют весьма распространённое физическое применение. В статье [2], где рассматривается уход на *бесконечность произведения $g(n)$ случайных матриц* (т. е. необязательно слабо симметрично распределённых), формулируется теорема, в которой при выполнении конкретных условий с вероятностью единица справедлива следующая оценка:

$$f(n) \leq C \exp(-bn), \quad b > 0 (2),$$

с выполнением неравенства

$$tm(n) \geq jn, \quad j > 0 (3).$$

Здесь $f(n)$ – некоторая величина (функция) или характеристическая функция, используемая весьма сложным образом, чтобы обеспечить оценку (2), C – положительные числа с n и tm уходящим в бесконечность. А условие это, когда последовательность сомножителей g_1, \dots, g_n обладает свойством распределения произведения $hngn$, где hn не зависит от gn и имеет распределение $1/gn$ с мажорированием известной меры Хаара в некоторой (не зависящей от n) окрестности единицы некоторой группы G с некоторым (не зависящим от n) числовым множителем. Всё это, в контексте уже произвольных распределений уходящих на *бесконечность произведений $g^*(n)$ произвольных матриц*. Вот эту $g^*(n)$, очевидно, возможно сопоставить с pE , т. е. с принципом максимума энтропии. Здесь группа G имеет унитарное представление и опосредованно весьма сложным образом связана с оценками (2) и (3). При этом заметим, что gn и hn также опосредованно связаны с этими оценками (более подробно в [1]). Очевидно, что оценки (2) и (3) (выступающие как ограничения) возможно сопоставить с pA , т. е. с принципом наименьшего действия. Также, из [2] имеем, что последовательность матриц $g(n)$ правильно уходящих на *бесконечность*, если (всё с учётом выражения(1)):

$$p(g(n)) = p(k(n)) = \min (ti+1(n) - ti(n)) \sim \\ \sim (pE \sim pA).$$

Здесь p – набор комплексных чисел,

$t(n) = (t1(n), \dots, tm(n))$ – обозначают вектор логарифмов диагональных элементов матрицы $k(n)$; $i = 1, \dots, m-1$.

Очевидно, что этот раздел математическиз знаний весьма убедительно коррелируется с выражением (1).

б) При рассмотрении приближения функции двух переменных суммой произведений функций одного переменного в пространствах Соболева $W(G')$ в статье [3], в одной из задач, ищут число m и функции a и b принадлежащих $W(I)$ с учётом, что

$$\|a\|_{W1} = \|b\|_{W2} = 1 \quad (4)$$

и функционал

$$J2(m; a, b) = \|u - m ab\|_{W2} \quad (4a)$$

принимает наименьшее значение. Здесь обозначают отрезок $[0, 1]$ через I , квадрат $0 < x, y < 1$ – через G' , тензорное произведение функций $a(x)$ и $b(x)$ – через ab ; u – аппроксимируемая функция. При этом, имеем теорему, где задача на минимум функционала (4) и (4a) эквивалентна задаче на максимум функционала:

$$(u, ab)^2_{W2(G)} / \|ab\|_{W2(G)} \quad (5).$$

Очевидно, что, выражения (4), (4a) и (5) сопоставимы соответственно с pA и pE из (1).

в) В статье [4], касающейся перемежаемости старших моментов в модели ветвящегося процесса с диффузией в случайной среде, рассматривается вероятностное пространство (D, F, P) и заданы неотрицательные случайные величины $q+(x, w)$ и $q-(x, w)$. При фиксированном w развитие ансамбля частиц происходит по следующему закону: в начальный момент времени $t = 0$ в произвольной точке x в решётке Z (с размерностью d) находилась одна частица, которая независимо от прочих за время dt с вероятностью vdt (v – постоянная диффузия) может перейти в одно из соседних состояний x' , $|x - x'| = 1$, дать «потомство» с вероятностью $q+(x, w)dt$, или погибнуть с вероятностью $q-(x, w)dt$.

При этом имеют уравнение с моментом mI :

$$dmI/dt = v \wedge mI + q+(x, w)mI \quad (6),$$

и теоремой, где решение этого уравнения (6) или момент решения – $mI(x, y, t, w)$ для любого v с вероятностью единица асимптотически растёт при t стремящемся в бесконечность (здесь y , также как и x – точка), т. е. очевидно имеем действие принципа максимума энтропии. Вообще, с учётом выражения (1):

$$P\{w : \lim \ln mI / t(\ln t)^{**} = d^{**} \sim (pE \sim pA)\} = 1 \quad (6a).$$

Здесь $**$ – есть $1/h$, где $h > 1$, при этом d – некоторая размерность Z (множество целых чисел).

Самое главное, это то, что в доказательстве выражения (6a), в конечном итоге, определяющий вклад, вносит *траектория, быстро попадающая в высокий максимум потенциала (траектория за время t уходящая на большие расстояния), т. е. поведение этой траектории отвечает принципу максимума энтропии*. При этом принцип наименьшего действия (pA) как бы «интегрирован» в выражения (6) и (6a).

г) Представим следующий раздел математики – бесконечнократные пространства петель [5], восходящий к Дж. Адамсу. Под пространством петель понимают функциональное пространство непрерывных отображений $w: I \rightarrow X$ единичного интервала $I = [0, 1]$ в пространство X , переводящих 0 в x_0 и 1 в x_0 . При рассмотрении формальных свойств трансфера (позволяет определить в каждой из групп некоторой теории кохомологий дополнительную структуру) рассмотрен пример, в котором используется сплетение групп. Если $S2 Sn$ обозначает подгруппу в $S2n$, состоящую из перестановок p , сохраняющих множество пар $(1, 2), (3, 4), \dots, (2n-1, 2n)$, при этом p может переставлять пары и менять местами элементы любой пары. Эта подгруппа входит в точную последовательность

$$I \rightarrow (S2 S2) \rightarrow S2 \{Sn \rightarrow Sn \rightarrow I \quad (7).$$

При рассмотрении пространства вложений $f: \{1, 2, \dots, r\} \rightarrow R$, элемент этого пространства рассматривают как набор из r различных точек в R , помеченными символами $1, 2, \dots, r$.

Это пространство стягиваемо, и на нём свободно действует группа Sr с рассмотрением пространства BSr (где $r = 2(m+n)$). Далее строят *накрывающее пространство*, рассматривая пространство наборов из r точек в R , сгруппированных в $m+n$ пар, которые ничем друг от друга не отличаются. Производя далее аналогично построение групп для замкнутой

«квадратной» диаграммы (назовём её D , более подробно в [5]), получают следующие выражение для некоторых разновидностей групп:

$$H(B(S_2 \int S_{m+n})) \rightarrow H(B(S_2(m+n))) \rightarrow H(B(S_2m S_2n)) \quad (8).$$

При этом группа (в которой S обозначает сумму)

$$SH(B((S_2 \int S_{m-q}) S_q (S_2 \int S_{n-q}))) \quad (9),$$

связана с первой и третьей группой диаграммы (8), вобщем откуда и получается эта замкнутая «квадратная» диаграмма D , при этом первая группа выражения (8) «генерирует» группу (9), а группа (9) «генерирует» третью группу выражения (8). В группе (9), суммирование производится по несколько усложнённой схеме и собственно она является как бы замыкающим «элементом» этой диаграммы D (по Дж. Адамсу, который также упоминает в данном контексте чисто алгебраическую проблему – поиск формул двойных смежных классов).

Схематично «квадратная» диаграммы D выглядит так:

$$\begin{array}{ccc} SH(B(S_2 \int S_{m-q}) S_q (S_2 \int S_{n-q})) & \leftarrow & H(B(S_2 \int S_{m+n})) \\ & \swarrow \searrow & (D) \\ & & H(B(S_2m S_2n)) \leftarrow H(B(S_2(m+n))) \end{array}$$

Здесь, группа стоящая в левом верхнем левом углу имеет отношение к пространству X , которое расщепляется в несвязное объединение компонент X_q , отвечающих различным q , таким, что

$0 < q < \min(m, n)$. Очевидно, что этот $\min(m, n) \sim pA$. При этом вышеуказанное суммирование в группе (9) – соответствует принципу максимальной энтропии pE .

д) Рассмотрим торические действия в топологии и комбинаторики из [6] (наглядный пример «взаимопроникновения»), в части топологии конфигураций подпространств. Более конкретно – класс конфигураций подпространств, которые являются диагональными. Конфигурация здесь, есть конечное множество A аффинных подпространств в аффинном пространстве. Классическим примером диагональной конфигурации является набор всех диагональных гиперплоскостей в множестве комплексных чисел. Для каждого подмножества $w = \{i_1, \dots, i_k\}$ определяется диагональное подпространство Dw во множестве вещественных чисел (аналогично определяются диагональные подпространства во множестве комплексных чисел. Для любого симплициального комплекса K на множестве вершин $[m]$ вводится диагональная конфигурация $DA(K)$, при этом через $M(K)$ обозначают дополнение к $DA(K)$. Далее имеем следующее предложение: при сопоставлении $K \rightarrow M(K)$, которое сохраняет операцию включения взаимно однозначное соответствие между *множеством* симплициальных комплексов на *множестве* вершин $[m]$ и *множеством* дополнений диагональных конфигураций. Эту конструкцию очевидно возможно сопоставить с принципом максимальной энтропии $p(E)$. При его доказательстве рассматривают модули $\text{Tor}_{k[K]}(k, k)$, которые вычисляют, например, при помощи *минимальной свободной резольвенты* поля k , рассматриваемого как $k[K]$ – модуль. Очевидно, что это отвечает принципу наименьшего действия $p(A)$. Здесь для групп когомологий дополнения $M(K)$ вещественной конфигурации диагональных подпространств имеет место изоморфизм. Также имеет место изоморфизм некоторых алгебр.

е) Известная теорема Хирцербруха – Римана – Роха, при рассмотрении теорией пересечений восходящих к У. Фултону [7], полезна при контролировании некоторых групп когомологий. Например, для достаточно больших n , имеем равенство:

$$\dim H(X, E(n)) = \int \text{ch}(E(n)) \text{td}(T_x) \quad (10).$$

Здесь H – обильный дивизор, X – некоторое многообразие, E – векторное расслоение над X , в правой части имеем известные классы Чженя и Годда, T_x – касательное расслоение. Очевидно, что в равенстве (10), принципы максимальной энтропии и наименьшего действия «интегрированы» в это равенство.

ж) Аналогично, при рассмотрении многомерной топологической теории Галуа [8] (конкретнее многомерных результатов о непредставимости), имеем утверждение, где для каждого $i = 1, \dots, n$,

операция дифференцирования, сопоставляющая ростку аналитической функции f в точке a , принадлежащей множеству комплексных чисел, росток функции df / dx_i в той же точке, является операцией с контролируемыми особенностями (аналогично рассматривается и операция интегрирования). Всё это соответствует ($pE \sim pA$).

з) При рассмотрении потоков на однородных пространствах [9], в частности минимальные потоки на нильпотентных многообразиях, имеем весьма наглядный пример для соответствия (1). Это, когда приводится пример *бесконечного* множества *минимальных* потоков вещественным параметром, которые являются дистальными (это когда для каждой пары x и y различных точек n - мерного тора M , оговорено расстояние некоторым условием), но не равномерно непрерывными.

и) В статье [13], связанной с построением периодических решений бикватернионного волнового уравнения электромагнитного поля (ЭГМ) поля, которое является бикватернионным обобщением уравнений Максвелла, имеем действие выражения (1). Предложенная бикватернионная теория связанная с напряжённостью ЭГМ поля, позволяет строить *бесконечное множество* самых разнообразных решений для фотонов, света, фотонных облаков, т. е. имеем очевидно дело с pE . При этом, система уравнений Максвелла допускающая дальнейшее бикватернионное обобщение, как известно инвариантна (через тензорные формы) по отношению к известным преобразованиям Лоренца и Пуанкаре. А это говорит в пользу pA и в конечном итоге имеем действие соответствия (1).

Заметим, что читатели могут сами продолжить аналогичные рассуждения из других разделов математических знаний, например – теория катастроф, методы построения устойчивых приближённых решений широкого класса некорректно поставленных математических задач и т. д.. Более того, теория Гамильтона лежит в основе канонической теории возмущений с известной диффузией Арнольда [14] и деформации скобок Пуассона (задаёт дифференцирование некоторой алгебры функций) с расширением алгебр Ли [15]. При этом, алгебра Вирасоро (центральное расширение алгебры Ли векторных полей на окружности) находится весьма в глубокой связи с известным уравнением Кортевега-де Фриза, в основе которой лежит теория Гамильтона. Всё это в контексте выполнения соответствия (1). Из этого может возникнуть в дальнейшем (в аспекте «взаимопроникновения») интересное Приложение.

Обсудим всё вышесказанное.

Вначале заметим, как указывалось ранее, по части принципа наименьшего действия - активная сила равна инерциальной, т. е. запишем это, как

$$Pa = Pu \quad (11).$$

Это самое главное свойство, которое обеспечивает выполнение этого принципа механики. В представленных здесь разных разделах математических знаний, с учётом естественного максимального распространения в теоремах, леммах и т. п. определённого

«влияния» на соответствующие объекты в их взаимосвязи – всё это соответствует принципу максимальной энтропии pE . При этом этот pE жёстко контролируется некими аналогами выражения (11). Под этими аналогами могут образно фигурировать такие понятия, назовём их «инструментариями», как изоморфизм (см. например п. е)), операция перестановок (см. например п. г)), некоторые функции (см. например п. а)) и т. п.. Понятно, что они действуют совместно с другими соответствующими объектами из этих разделов математических знаний. Заметим, что действие выражения (1), например, явно представлено в разделах математики - пункты а), б), в) и з). А вот в пунктах е), г), и) и др. - несколько «скрытно», т. е. «не явно».

Как указывалось ранее, продемонстрируем поучительный пример от Р. Мандельбаума [10] при рассмотрении фальшивых четырёхмерных многообразий, которые возникают при построении компактного четырёхмерного многообразия Q , просто гомотопически эквивалентное проективному пространству RP , но не диффеоморфное ему. Если допустить, что $Q(A)$ есть фальшивое RP (A – некая матрица), SA – его универсальное накрывающее, т. е.

SA – гомотопическая сфера размерности 4. При этом, возникает вопрос, гомеоморфна ли она четырёхмерной сфере S^* ?

Так вот Кирби и Акбулат (см. [10]), утверждали, будто бы для некоторых матриц A , для которых $Q(A)$ – фальшивое RP , гомотопическая сфера SA

PL - гомеоморфна S^* (в смысле мы хотим многого, т. е. максимума энтропии pE). Однако их доказательство оказалось неверным. Суть этого доказательства состояла в явном построении картины ручек для SA и в применении известных преобразований Кирби для того, чтобы показать, что SA есть S^* . В конце доказательства прибавляется ручка к зацеплению, которая к сожалению, способ, каким она была добавлена – не соответствует универсальному накрывающему пространству (соответствующему pE) многообразия $Q(A)$. Короче, здесь был не выдержан принцип наименьшего действия pA .

Здесь, в дальнейшем необходимо показать – при каких условиях будет наблюдаться гомеоморфность SA и S^* ?

(тема для другой статьи).

Заметим, что соответствие (1), жёстко контролирует динамическую систему, например в статье [11], касающуюся проблем турбулентности жидкости, рассматривается действие «регулятора» на основе закона сохранения энергии, т. е. аналога соответствию (1), или тоже «регулятора». Там «неподконтрольная» энергия «канализируется» с рассмотрением действия так называемой «траектории реализации».

В итоге, имеем определённую термодинамически – механическую – математическую аналогию в аспекте действия соответствия (1). А всё это нужно для дальнейшего «взаимопроникновения» разных разделов математических знаний друг в друга для решения широкого круга проблем. *Окончание доказательства.*

Некоторое Приложение

а) Вначале заметим (см. п. 2а), что оценки (2) и (3) с их несимметричным распределением, вполне могут подойти для процессов нарушения пространственно-временных симметрий, что и требуется в статье [12](*вероятность их появления равна единице* – см. п.2а). При этом имеем, с учётом выражений (4), (4а) и (5), как бы наличие «перетекания» энергетических «составляющих» в системе, но всё равно сумма энергии движения и внутренняя энергия системы сохраняется вдоль её *траектории* (имеем как максимум функционала, так и его минимум – см. п. 2б). Это подтверждается выражениями (6) и (6а), поскольку *траектория* попадает в высокий максимум потенциала, что и говорит о её «живучести» (*вероятность равна единице* – см. п. 2в). *Очевидно, что этот анализ отвечает на вопрос – почему же так «живуча» уединённая волна в теории солитонов?* Из этого могло бы возникнуть некоторое Приложение.

б) Вернёмся к статье [1], где обосновывается, что ключевыми и определяющими свойствами эволюции на всех иерархических ступенях атмосферы являются диссипативные процессы, обусловленные радиационным балансом. Пространственная неоднородность параметров атмосферы, зависимость величины, поступающей и уходящей из неё радиации от области атмосферы, приведут к тому, что в целом принцип наименьшего действия pA для неё уже будет расширенным, соответствующей открытой неравновесной динамической системе. В смысле, он будет определяться не только локальными параметрами атмосферы, но и внешними факторами, зависящими от пространства и времени. Напомним, что верхняя часть атмосферы, называемая ионосферой, облучаемая в основном солнечными лучами играет здесь первостепенную роль. Математическая модель ионосферы представляет собой распределение значений, характеристик плазмы в виде функций: географического положения, высоты, дня года, солнечной геомагнитной активности. Слои ионосферы находятся в постоянном взаимодействии между собой. Модель ионосферы основана на физике исследуемых процессов и она подвергается корректировке на основе различных экспериментальных данных (обычно это компьютерная программа).

Происходит взаимодействие геосфер (магнитосферы, ионосферы, атмосферы и литосферы). Существует так называемая геокосмическая связь (вызванная процессами происходящими на Солнце, Земле, в космосе).

Поэтому, здесь представляется интересным изучение, внедрение, написание алгоритмов с последующим написанием программ (например в аспекте дальнейшей корректировки модели ионосферы и т. п.) именно на основе рассмотрения разных приемлемых (для подобных проблем) разделов математических знаний.

Например, на основе раздела п. 2д), рассматривая дополнительно деформационную ретракцию $UR(K) \rightarrow cc(K)$ и накрывающее её T -эквивариантная деформационная ретракция $U(K) \rightarrow LK$. Здесь $UR(K)$ – дополнение для вещественной координатной конфигурации $GA(K)$; LK – комплекс конфигурации координатных подпространств; $cc(K)$ – некоторый кубический комплекс. При этом, к сожалению, при рассмотрении конфигурации именно для диагональных подпространств, здесь нет аналога мультипликативного изоморфизма, который бы очень пригодился бы в контексте выражения (1). Этот раздел математических знаний сейчас активно развивается. При этом, важно отметить, что анализ в п. 3а) по части уединённой волны может пригодиться для эффективной корректировке математической модели ионосферы. Ведь в состав ионосферы входит кроме смеси газов – и плазма (как уже указывалось выше). А, поскольку солитон есть структурно устойчивая уединённая волна, которая имеет место в качестве ионозвуковых и магнитозвуковых солитонов в плазме, то упомянутые в п. 3а) разделы математических знаний могут быть весьма полезны.

в) Важно отметить, что касается известной задаче тысячелетия P/NP (коротко – это, когда время решения (количество «ходов») задачи равно (P = NP) времени проверки, или нет?) – как она соотносится с выражением (1)?

Ведь, с ростом энтропии, т. е. однозначно усложнения условий задачи, всё равно должен выполняться принцип *наименьшего действия*, т. е. имеем, с учётом выражения (11):

$$P/NP \sim (pE \sim pA) \sim Pa = Pu \quad (12).$$

Тем более, как указывалось выше (см. *Введение*): pE следует из pA . В этом случае имеем подтверждение, например, при рассмотрении дифференциальных градуированных алгебр (см. в [6]), в части взаимно однозначного соответствия между образующими рациональной гомотопической группы пространства X и образующими размерности i *минимальной модели* M_X (её ещё называют *минимальной моделью* алгебры $A^*(X)$). Понятно, что это всё относится к pA). Это было доказано (как аналоги) для более общих пространств, а также имеем обобщение и на более широкий класс нильпотентных пространств X , для которых фундаментальная группа нильпотентна и нильпотентно действует на старших гомотопических группах, т. е. имеем «*фронт*» pA (очевидно в аспекте, как указывалось ранее – pE следует из pA).

Поэтому выражение (12), в этом контексте, *показывает в пользу того*, что P = NP, т. е. все задачи являются *относительно простыми* (относительно не сложными).

Заключение. В итоге имеем, что вышеприведённый анализ (отчасти отвечающий системному подходу) призван привлечь внимание для дальнейших подобных исследований (более ёмких и фундаментальных), например динамических систем. *Здесь было показано, что решение многих физических и математических задач лежит в плоскости соответствия принципа максимальной энтропии принципу наименьшего действия, при этом важно «взаимопроникновение» различных разделов математических знаний для более эффективного решения многих проблем. Такие составляющие, или понятия теоретической механики, как энергия, теория устойчивости, принцип наименьшего действия, а также принцип наименьшего принуждения – являются определяющими, как аналоги, в физико-математической картине нашего Мироздания.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Сомиков В.М. Принцип максимума. энтропии и принцип наименьшего действия, //Проблемы эволюции открытых систем. – 2019. – Т. 1 (январь-июнь). – С. 60-72.

2. Тутубалин В.Н. Уход на бесконечность произведения случайных матриц // Вестник Московского университета, серия 1, Математика, механика, 1990. – №3. – С. 6- 13.
3. Пospelов В.В. Приближение функции двух переменных суммой произведений функций одного переменного в пространствах Соболева // Вестник Московского университета. Серия 1. Математика, механика. – 1990. – №4. – С. 6-10.
4. Яровая Е.Б. Перемежаемость старших моментов в модели ветвящегося процесса с диффузией в случайной среде // Вестник Московского университета. Серия 1. Математика, механика. – 1990. – №4. – С. 79-82.
5. Адамс Дж. Бесконечнократные пространства петель// Перевод с англ. под ред. Д.Б. Фукса. – М., Мир. – 1982. – С. 119-121.
6. Бухштабер В.М., Панов Т.Е., Торические действия в топологии и комбинаторике. – М., Издат. МЦНМО. – 2004. – С. 219-231, 244, 245.
7. Фултон У., Теория пересечений (перев. с англ. В.И. Данилова). – М.: Мир, 1989. – С. 360.
8. Хованский А.Г. Топологическая теория Галуа. – М.: издат. МЦНМО. – 2008. – С. 273.
9. Ауслендер Л., Грин Л., Хан Ф. Потoki на однородных пространствах (перев. В.Н. Тутубалина, под ред. Я. Г. Синая). – М.:Мир. – 1966. – С. 72, 73.
10. Мандельбаум Р. Четырёхмерная топология (перев. О.Я. Виро). – М.: Мир, 1981. – С. 103-108.
11. Проняев В.В. В поисках эффективных подходов в решении проблем турбулентности жидкости с позиции разных разделов математики, // Проблемы эволюции открытых систем, 2019, Т. 2, (июл.- дек.). – С. 81-90.
12. Сомсиков В.М. Детерминированная необратимость в природе хаоса и порядка, // Проблемы эволюции открытых систем. – 2019. – Т. 1(январь - июнь). – С. 47, 48.
13. Алексеева Л.А. Бикватернионы фотонов. Свет. // Проблемы эволюции открытых систем. – 2020. – Том 1 (январь-июнь). – Вып. 22. – С. 75-82.
14. Лошак П. Каноническая теория возмущений, основанный на совместных приближениях // Успехи матем. наук, 1992. – Т.47. – Вып.6(288). – С. 59-119.
15. Овсиенко В.Ю., Роже К. Деформация скобок Пуассона и расширения алгебр Ли контактных векторных полей // Успехи матем. Наук. – 1992. – Т.47. – Вып. 6(288). – С. 141-145, 189-191.

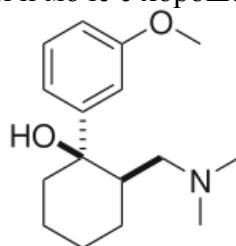
ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА В БИОМЕДИЦИНЕ

Аннотация. В статье представлен обзор результатов научных исследований в области применения потенциометрического метода в биомедицине. Показано, что этот метод может быть успешно применен для определения различных химических соединений в самых разнообразных биообъектах. Показано влияние внешних факторов на время отклика, предел обнаружения, а также диапазон концентраций.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, электросенсоры, датчики, время отклика, предел обнаружения

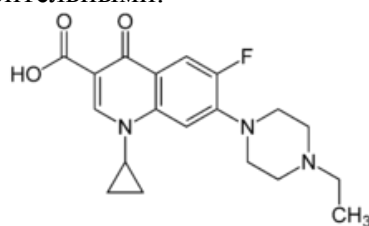
В этой статье обобщены результаты исследований в области применения потенциометрического метода для определения различных химических и лекарственных соединений в биообъектах. Так, в работе [1] сообщается, что потенциометрия широко изучается исследователями как один из электрохимических методов из-за его многочисленных преимуществ. На сегодняшний день тысячи потенциометрических датчиков были разработаны и успешно применяются во многих областях, таких как медицина, мониторинг окружающей среды, сельское хозяйство, промышленность и фармацевтика. Клинический анализ и определение наркотиков в биологических образцах очень важны с медицинской точки зрения. Эти анализы проводятся с использованием различных аналитических устройств, включая потенциометрические датчики, которые превосходят другие устройства по нескольким параметрам производительности и, таким образом, представляют собой хорошую альтернативу для исследователей. С помощью потенциометрических датчиков, очень успешные результаты идентификации молекул лекарственных средств в жидкостях организма были получены и описаны в литературе до сих пор. В этом исследовании авторы рассматривают датчики на основе потенциометрии, разработанные для определения молекул лекарств в различных биологических образцах, таких как сыворотка крови и моча, и затрагивают их рабочие характеристики в этих приложениях.

В работе [2] для определения трамадола был разработан потенциометрический датчик на основе полимера с молекулярными отпечатками (MIP). В оптимизированных условиях электрод демонстрировал нернстовский отклик ($30,5 \pm 1,0$ мВ/декаду) в диапазоне концентраций (от 1×10^{-6} до 1×10^{-2} М). Потенциальная реакция электрода была постоянной в диапазоне pH 1,0-9,0. Электрод продемонстрировал время отклика около 15 с. Коэффициент селективности сенсора со структурным сходством с трамадолом оценивали методом согласованных потенциалов (МПИМ). Электрод успешно прошел испытания для определения трамадола в биологических жидкостях и моче с хорошей точностью и воспроизводимостью.



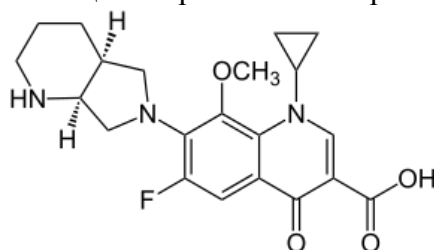
трамадол

Представлен новый подход к определению энрофлоксацина (ЭНР) в чистом виде и в фармацевтической форме [3]. Два ионоселективных электрода-сensors были разработаны для определения энрофлоксацина, а именно; датчик ENR-PVC и датчик с графитовым покрытием ENR. Сенсоры основаны на комплексах ионной ассоциации катиона ENR с противоионами тетрафенилбората натрия (ENR-TPB) в качестве сайтов ионного обмена с использованием диоктилфталата (DOP) в качестве пластификатора. Сенсоры используются для определения ENR в чистом виде и в фармацевтических препаратах. Валидация метода показывает пригодность предлагаемых датчиков для использования в оценке контроля качества ENR и для его рутинного анализа. Полученные результаты были статистически сопоставлены с эталонным методом, и не было выявлено существенных различий между предложенными методами и эталонными методами в отношении точности и прецизионности. Метод прошел валидацию в соответствии с рекомендациями ICH, и результаты оказались удовлетворительными.



энрофлоксацин

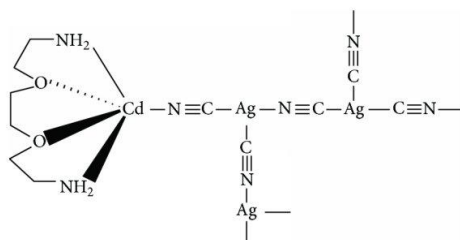
Описаны конструкция и характеристики электрохимического отклика мембранных сенсоров из поливинилхлорида для моксифлоксацина HCl (МОХ) [4]. Чувствительные мембраны включают ион-ассоциированные комплексы катиона моксифлоксацина и тетрафенилбората натрия (NaTPB) (сенсор 1), фосфорно-молибденовую кислоту (РМА) (сенсор 2) или фосфорно-вольфрамовую кислоту (РТА) (сенсор 3) в качестве электроактивных материалов. Результаты Сенсоры демонстрируют быстрый, стабильный и почти нернстовский отклик в относительно широком диапазоне концентраций моксифлоксацина (1×10^{-2} – $4,0 \times 10^{-6}$, 1×10^{-2} – $5,0 \times 10^{-6}$, 1×10^{-2} . - $5,0 \times 10^{-6}$ М) с пределами обнаружения 3×10^{-6} , 4×10^{-6} и $4,0 \times 10^{-6}$ М для датчиков 1, 2 и 3 соответственно в диапазоне pH 6,0–9,0. Датчики показывают хорошее различие моксифлоксацина от нескольких неорганических и органических соединений. Прямое определение 400 мкг/мл моксифлоксацина показывает среднее извлечение 98,5, 99,1 и 98,6% и среднее относительное стандартное отклонение 1,8, 1,6 и 1,8% для датчиков 1, 2 и 3 соответственно. Предложенные сенсоры были применены для прямого определения моксифлоксацина в некоторых фармацевтических препаратах. Результаты, полученные при определении моксифлоксацина в таблетках с помощью предложенных сенсоров, выгодно сравнимы с результатами, полученными по методу Фармакопеи США. Датчики использовались в качестве индикаторных электродов для потенциометрического титрования моксифлоксацина.



моксифлоксацин

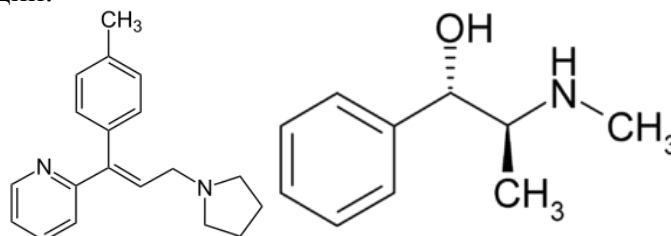
Разработан новый потенциометрический сенсор на основе ионофора ($\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)\text{Ag}_3(\text{CN})_5$) для определения β -N-оксалил-L- α , β -диаминопропионовой кислоты (ОДАП). ОДАП-селективный мембранный датчик

демонстрирует высокую чувствительность и малое время отклика. Предел обнаружения ODAP-селективного мембранного сенсора составляет около 2×10^{-6} моль/л, а время отклика меньше 6 с. Линейный динамический диапазон ODAP-селективного мембранного датчика находится между концентрациями ODAP от $1,0 \times 10^{-2}$ до 1×10^{-6} моль/л. ODAP-селективный мембранный датчик демонстрирует хорошую эксплуатационную стабильность в течение как минимум одной недели в сухих условиях при температуре 4-6°C. Он имеет воспроизводимый и стабильный отклик при непрерывной работе в течение не менее 10 часов с относительным стандартным отклонением 0,28% (n = 18) [5].



β -N-оксалил-L- α,β -диаминопропионовой кислоты

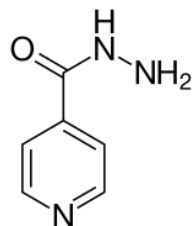
Факторы, влияющие на характеристики ионоселективных электродов на основе поливинилхлорида, такие как использование различных катионообменников и ионофоров, а также процедуры изготовления датчиков, недавно стали предметом изучения нескольких исследователей. В этой работе [6] представлен безопасный для окружающей среды электроаналитический метод определения трипролидина HCl (TRI) и псевдоэфедрина HCl (PSE). Сравнительное исследование было проведено между пятью предложенными датчиками для каждого препарата, чтобы достичь оптимального ответа. Они были разработаны с использованием нескольких обменников, таких как тетрафенилборат (TPB), фосфовольфестат (PT) и тетракис с различными ионофорами, такими как β -циклодекстрин (β -CD) и каликсарен, с использованием нитрофенилоктилового эфира (NPOE) в качестве пластификатора. Также применялись различные стратегии изготовления их мембран. Обычные датчики (3a и 3b) и датчики с твердым контактом из золота (a и b) продемонстрировали наилучшую чувствительность, а также самый быстрый отклик для определения TRI и PSE соответственно. Два обычных датчика состояли из (PVC/TPB/ β -CD/NPOE) и (PBX/PT/каликсарен/NPOE) в дополнение к твердым контактными золотым сенсорам были составлены из (TPB/ β -CD/NPOE) и (PT/каликсарен/NPOE). Более того, этим датчикам удалось определить TRI и PSE в различных фармацевтических препаратах. Валидацию метода оценивали в соответствии с рекомендациями IUPAC. Этот метод считается экологически безопасным и не требует предварительной обработки образцов или дериватизации.



трипролидин псевдоэфедрин

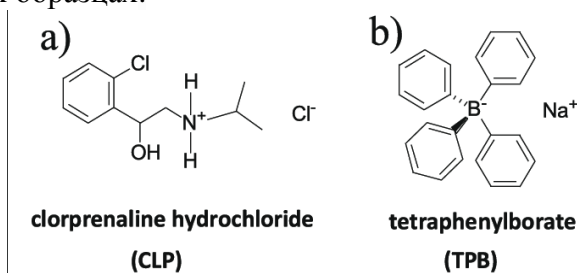
Изучено значительное влияние наночастиц магнитного оксида железа Fe_3O_4 на потенциометрическое поведение электрода из угольной пасты для биоопределения ароматического лекарственного средства изониазида (INH) [7]. Исследованы электрохимические характеристики модифицированного Fe_3O_4 /CPE. Сконструированный Fe_3O_4 /CPE показал высокую точность, чувствительность и селективность для успешного определения ультраследовых концентраций образцов INH. В этом исследовании изучалось

влияние pH, оптимального состояния электрода и мешающих ионов на отклик электрода. Наилучший потенциальный отклик для Fe₃O₄/CPE был получен с электродным составом 0,012 г магнитных НЧ, 0,006 г силиконового масла и 0,060 г графитового порошка при pH 6,5 и показал такой низкий предел обнаружения, как 3,09×10⁻¹³ моль/л INH.



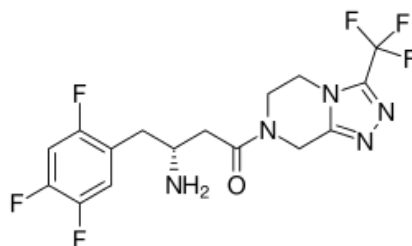
изониазид

Описан новый модифицированный ионоселективный электрод на основе наносфер Fe₂O₃-хлорпреналина/тетрафенилбората (Fe₂O₃-CLPT NS) в качестве электроактивных материалов для определения гидрохлорида хлорпреналина (CLP) [8]. Наночастицы (НЧ) α-Fe₂O₃ были получены путем гидротермального синтеза, а затем самособраны на CLP/тетрафенилборате (TPB) с образованием Fe₂O₃-CLPT NS, которые были использованы в качестве потенциометрического электрода для определения аналита инновационным образом. Электрод, модифицированный Fe₂O₃-CLPT NS, показал более широкий диапазон концентраций от 1,0 × 10⁻⁷ до 1,0 × 10⁻¹ моль/л и нижний предел обнаружения 3,7 × 10⁻⁸ моль/л по сравнению с немодифицированными электродами. Селективность модифицированного электрода оценивали методом фиксированной интерференции. Хорошие характеристики модифицированного электрода, такие как широкий диапазон pH (2,4–6,7), быстрое время отклика (15 с) и достаточный срок службы (14 недель), указывают на полезность модифицированного электрода для оценки содержания CLP в различных реальных образцах. Наконец, модифицированный электрод был успешно использован для обнаружения CLP в образцах свинины с удовлетворительными результатами. Эти результаты продемонстрировали, что электрод, модифицированный Fe₂O₃-CLPT NS, является функциональным и удобным методом потенциометрического определения CLP в реальных образцах.



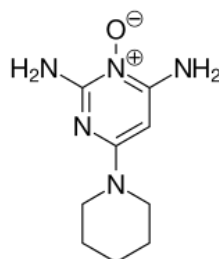
Синтезированы и реализованы твердоконтактные потенциометрические мембранные сенсоры на ситаглиптине (СТГ), встроенные в полимер с молекулярными отпечатками (МИП) [9]. Датчики были изготовлены в стандартной и трубчатой конфигурациях с электрическим контактом на основе графита и без внутреннего эталонного раствора. Селективные мембраны состоят из ситаглиптин-метакрилового (МИП/ММА) или 2-винилпиридинового (МИП/2-ВП)-метакрилата этиленгликоля (ЭГДМА) электроактивных материалов, диспергированных в матрице ПВХ из пластификатора о-нитрофенилоктилового эфира (о-НПОЭ). Определение СТГ проводили в кислом растворе при pH 5, где преобладали положительно заряженные частицы. Предложенные датчики продемонстрировали заметную селективность, чувствительность, долговременную стабильность и воспроизводимость. В оптимальных условиях датчики отображали широкий диапазон концентраций 5,0×10⁻⁶ - 1,0×10⁻² моль л⁻¹ и 1,0×10⁻⁵ - 1,0×10⁻² моль/л с наклонами порядка 52,7-40,5 мВ/декада; соответственно. Сенсоры демонстрируют пределы

обнаружения $2,6 \times 10^{-6}$ и $5,3 \times 10^{-6}$ моль/л при использовании мономеров МАК и 2-ВП в импринтированном полимере соответственно. Обоснована валидация метода анализа в соответствии со стандартами обеспечения качества (диапазон, внутрисуточная повторяемость, междневная изменчивость, стандартное отклонение, точность и хорошие рабочие характеристики), которые могут обеспечить хорошие надежные новые датчики для оценки STG.



ситаглиптин

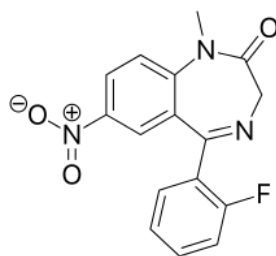
Описан метод потенциометрического титрования для определения миноксидила, основанный на его окислительно-восстановительной реакции с $K_2Cr_2O_7$ [10]. Наилучшие результаты были получены при использовании растворов миноксидила $1,00 \times 10^{-3}$ моль/л $K_2Cr_2O_7$ и $1,00 \times 10^{-2}$ моль/л, а также миноксидила в качестве титранта в среде 2,00 моль/л H_2SO_4 . Метод применяли к коммерческим образцам и сравнивали с результатами хроматографической процедуры. В зависимости от образца наблюдалось восстановление от 97,4 до 98,7 %. Сравнение с хроматографической методикой показало совпадение с уровнем достоверности 90%.



миноксидил

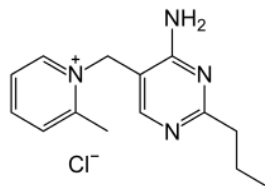
Флуниразепам является одним из часто используемых снотворных средств для выведения из строя жертв сексуального насилия. Жертвам должны быть доступны соответствующие диагностические инструменты в отношении растущей озабоченности по поводу «наркотиков для изнасилования на свидании» и их неблагоприятного воздействия на общество. Миниатюрные потенциометрические датчики, напечатанные методом трафаретной печати, представляют собой важные устройства для оказания медицинской помощи, которые облегчают эту серьезную проблему. В этом исследовании [11] были разработаны все твердотельные потенциометрические датчики флуниразепама, напечатанные методом трафаретной печати. Бумажное устройство было напечатано серебряными и углеродными чернилами. Образование водного слоя на границе раздела между углеродопроводящим материалом и ионочувствительной мембраной, тем не менее, создает низкую воспроизводимость в электродах с твердым контактом. Соответственно, нанодисперсию поли(3,4-этилендиокситиофена) (PEDT) наносили в качестве проводящего гидрофобного полимера на поверхность электрода для ограничения накопления воды. Кондиционирование ионочувствительной мембраны вблизи эталонной мембраны было тщательно рассмотрено с использованием специального протокола. Рассчитаны электрохимические характеристики предлагаемого сенсора на основе ФЭДТ и проведены положительные сравнения с сенсором без ФЭДТ. Миниатюрное устройство было успешно использовано для определения флуниразепама в газированных безалкогольных напитках, энергетических напитках и солодовых напитках. Статистическое сравнение между предложенным датчиком и официальным методом не выявило существенной разницы. Тем

не менее, предлагаемый датчик представляет собой простой и удобный диагностический инструмент с меньшим количеством оборудования для определения флунизепема на месте.



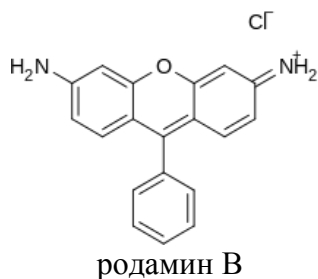
флунизепам

Были исследованы три новых ампролиевых HCl (АМР)-селективных электрода с 2-нитрофенилоктиловым эфиром в качестве пластификатора в полимерной матрице поливинилхлорида (ПВХ) [12]. Сенсор I был изготовлен с использованием тетракис(4-хлорфенил)бората калия (ТрСРВ) в качестве катионообменника без включения ионофора. В датчике II в качестве ионофора использовался 2-гидроксипропил- β -циклодекстрин, а в датчике III в качестве ионофора использовался п-трет-бутилкаликс[8]арен. Три предложенных сенсора показали нернстовский наклон отклика $29,2 \pm 0,8$, $29,3 \pm 0,6$ и $30,2 \pm 0,4$ мВ/декада в диапазоне концентраций от 10^{-6} до 10^{-2} моль/л соответственно. Предложенные сенсоры продемонстрировали полезные аналитические характеристики для определения АМФ в сыпучем порошке, различных фармацевтических препаратах, куриной печени и в присутствии этобаата.

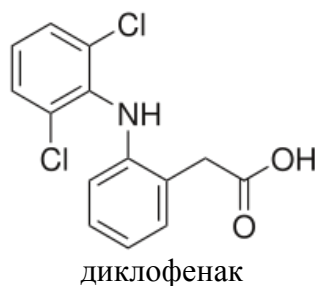


ампролиум

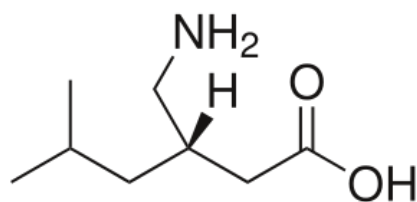
Описаны конструкция и эксплуатационные характеристики электродов из ПВХ для родамина Б (РБ) [13]. Использовались различные методы изготовления электродов (модифицированные ионной парой, агентом ионной пары или замачиванием плоского электрода в суспензии ионной пары). Составы матриц были оптимизированы с учетом влияния типа и содержания модификатора, а также влияния пластификаторов. Изготовленные электроды удовлетворительно работали в диапазоне концентраций от 1×10^{-6} до 0,001 М с нернстовскими катионными наклонами в зависимости от способа изготовления электродов. Электрод, модифицированный ионной парой, показал наилучшие характеристики (наклон $56,3 \pm 2,0$ мВ/декада) по сравнению с простыми электродами или электродами, модифицированными тетрафенилборатом натрия (NaTPB), а также быстрое время отклика около 8 секунд и адекватный срок службы (4 недели). Разработанные электроды успешно применяются, а также в качестве электрода-индикатора конечной точки для потенциометрического титрования РБ с высокой точностью и прецизионностью. Произведения растворимости различных ионных пар РБ определяли кондуктометрически.



Приготовлен мембранный ПВХ-сенсор для диклофенака на основе комплекса его ионной пары с серебром [14]. Было исследовано влияние состава мембраны (ПВХ, пластификатор и комплекс ионной пары), рН исследуемого раствора и присутствия других анионов на характеристики электрода. Оптимизированная мембрана демонстрирует нернстовский отклик (-58,9 +/- 0,2 мВ/декада) для анионов диклофенака в широком линейном диапазоне от $5,2 \times 10^{-5}$ до $1,1 \times 10^{-2}$ М при 25 +/- 1⁰С. Потенциометрический отклик не зависит от рН в диапазоне 6,0-9,5. Преимуществами предлагаемого сенсора являются: простота изготовления, хорошая селективность и малое время отклика. Он успешно применялся для определения диклофенака в лекарственных препаратах, а также при потенциометрическом исследовании взаимодействия диклофенака с бычьим сывороточным альбумином.



Прегабалин является структурным аналогом встречающегося в природе нейромедиатора γ -аминомасляной кислоты (ГАМК), но функционально не связанного с ним, с сильным обезболивающим, противосудорожным и анксиолитическим действием. Потенциал злоупотребления прегабалином хорошо задокументирован с высоким риском привыкания, которое может быть смертельным при передозировке, особенно среди опиатных наркоманов и синдрома зависимости от полинаркомании, следовательно, очень уместно определять прегабалин чувствительным и избирательным образом. В работе [15] впервые сообщается об использовании органо-неорганического гибридного материала β -циклодекстрин:фосфомолибденовой кислоты в качестве нейтрального ионофора в селективных сенсорах на основе полимерных мембран для определения прегабалина в его фармацевтических составах. Изготовленные датчики продемонстрировали отличные характеристики с линейным диапазоном от $1,0 \times 10^{-6}$ до $1,0 \times 10^{-1}$ М прегабалина, наклон отклика ближе к идеальному нернстовскому значению; 59,6 мВ на декаду, а также предел обнаружения $6,0 \times 10^{-7}$ М и очень короткое время отклика около 5 с для высоких концентраций. Наиболее интересной особенностью сенсоров является их удивительно избирательное распознавание прегабалина по сравнению с опиоидами, и это важная проблема, подходящая для практического применения. Сенсоры эффективно использовались для определения прегабалина в фармацевтических препаратах с извлечением $100,97\% \pm 0,17$. По сравнению с β -циклодекстрином предложенные сенсоры показали лучшие рабочие характеристики.



прегабалин

В работе [16] отмечается, что потенциометрический метод – один из методов, который широко используется для определения содержания некоторых ионов в растворе, но не нашел широкого применения при анализе проб почвы. В данном исследовании применены потенциометрические методы определения содержания общего органического углерода в твердых веществах, подвергшихся нефтяному загрязнению, с использованием CO_2 -селективного электрода в качестве индикаторного электрода. Принцип определения общего содержания органического углерода в почве заключается в преобразовании общего органического углерода в CO_2 и последующем измерении концентрации CO_2 , генерируемой электродами изменения потенциала, показанными селективным электродом CO_2 . Концентрация CO_2 получается пропорциональной концентрации общего органического углерода почвы. Перед применением для измерения селективный по CO_2 электрод должен быть охарактеризован. Исследование показало, что время отклика электрода составляло 3 минуты, предел обнаружения 5×10^{-4} М, а оптимальный pH раствора был равен 4, и он был стабилен в течение 40 секунд, поскольку CO_2 был потерян в воздухе. Общее содержание почвенного органического углерода в почве, обнаруженное в пораженных нефтяных пятнах, колеблется от 0,05% до 0,01%. Для сравнения достоверности результатов измерения сравнивали с измерением титриметрическим методом. Результаты измерений обоими методами показали, что потенциометрический метод можно использовать для определения общего содержания органического углерода в почве с получением более точной оценки по сравнению с титриметрическими методами.

Применение метода потенциометрии для определений в биомедицине также сообщалось в работах [17-20].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ozbek O. Applications of Potentiometric Sensors for the Determination of Drug Molecules in Biological Samples / O. Ozbek, C. Berkel, O. Isifdak // *Crit. Rev. Anal. Chem.* – 2020. – Vol. 29, N 9. – pp. 1-12. (диклофенак)
2. Tabatabae S. Potentiometric Sensor Based on Molecularly Imprinted Polymer for Determination of Tramadol in A Biologic Fluid Model and Urine / S. Tabatabae, M. Shirzad, M. Tehrani, S. Sardari // *Biomedical Sciences and Research.* – 2021. – Vol. 12, N 3. – pp. 34-41.
3. Salama F. Potentiometric determination of Enrofloxacin using PVC and coated graphite sensors / F. Salama, K. Attia, A. Abouserie, A. Olemly // *Global Drugs and Therapeutics.* – 2018. – Vol. 3, N 3. – pp. 1-6.
4. Hefnawy M. Potentiometric determination of moxifloxacin in some pharmaceutical formulation using PVC membrane sensors / M. Hefnawy, A. Homoda, M. Abounassif, A. Alanazi // *Chemistry Central Journal.* 2014. – Vol. 8. – N1. – pp. 59-64.
5. Isildak O. A Novel Potentiometric Sensor for Determination of Neurotoxin β -N-Oxalyl-L- α , β -Diaminopropionic Acid / O. Isildak, F. Saymaz, A. Karadag, N. Korkmaz // *BioMed. Research International.* – 2014. – Vol. 3. –pp. 251653-251659.
6. Bassuoni Y. Green Potentiometric Method for Determination of Triprolidine Hydrochloride and Pseudoephedrine Hydrochloride in their Different Pharmaceutical Matrices using Liquid and Solid Contact Gold Electrodes / Y. Bassuoni, H. Essam, E. Elzanfaly, H. Zaazaa // *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry.* – 2020. – Vol. 12. – N6. – pp. 793-809.
7. Shabani R. Selective Potentiometric Sensor for Isoniazid Ultra-Trace Determination Based on Fe_3O_4 Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CPE}$) / R. Shabani, L. Rizi,

- R. Moosavi // *International Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2018. – Vol. 14, N 3. – pp. 241-249.
8. Xintian S. Preparation of Fe₂O₃-Clorprenaline/Tetraphenylborate Nanospheres and Their Application as Ion Selective Electrode for Determination of Clorprenaline in Pork / S. Xintian, J. Zhang, D. Li, Z. Chen // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11. – pp. 178-182.
 9. Kamel A. MIP-Based Biomimetic Sensors for Static and Hydrodynamic Potentiometric Transduction of Sitagliptin in Biological Fluids / A. Kamel, H. Galal // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2014. – Vol. 9, N 8. – pp. 4361-4373.
 10. De-Sousa R. Potentiometric Determination of Minoxidil in Topical Use Pharmaceutical Samples / R. De-Sousa, E. Cavalheiro // *Eletica Quimica Journal*. – 2018. – Vol. 34, N 2. – pp. 23-27.
 11. Tantawy M. All solid-state miniaturized potentiometric sensors for flunitrazepam determination in beverages / M. Tantawy, E. Mohamed, A. Yehia // *Microchim. Acta*. – 2021. – Vol. 188, N 6. – pp. 192-198.
 12. Basha M. Novel potentiometric application for the determination of amprolium HCl in its single and combined dosage form and in chicken liver / M. Basha, M. Abdel-Rahman, L. Bebawy, M. Salem // *Chinese Chemical Letters*. – 2017. – Vol. 28, N 3. – pp. 612-618
 13. Khaled B.E. A Simple Potentiometric Sensor for Rhodamine B / B.E. Khaled, m-a. Ries, F. Zidane, S. Ibrahim // *Sensing in Electroanalysis*. – 2010- Vol. 5. – pp. 127-140.
 14. Maleki, R. PVC membrane sensor for diclofenac: applications in pharmaceutical analysis and drug binding studies / R. Maleki, A. Matin, R. Hosseinzadeh, A. Jouyban // *Pharmazie*. – 2007. – Vol. 62, N 9. – pp. 672-677.
 15. El-Naby E. Potentiometric sensing platform for selective determination of pregabalin in pharmaceutical formulations // *Open Journal of Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2019. – N 2. – pp. 49-56.
 16. Bow Y. The Application of Potentiometric Methods in Determination Total Organic Carbon Content of Soil / Y. Bow, H. Hairul, I. Hajar // *International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology*. – 2014. – Vol. 4, N 4. – pp. 249-250.
 17. Liang J. Potentiometric titration for the high precision determination of active components in six types of chemical disinfectants / J. Liang, J. Zhu, L. Gong, X. Liu // *PLoS One*. – 2018. – Vol. 13, N 9. – pp. 203558-203562.
 18. Gajendiran M. Potentiometric Back Titration of Isoniazid in Pharmaceutical Dosage Forms Using Copper Based Mercury Film Electrode / M. Gajendiran, M. Abdul, K. Nazer // *Journal of the Korean Chemical Society*. – 2011. – Vol. 55, N 4. – pp. 620-624.
 19. Yazdi M. Introducing a bioelectrochemical method for highly selective enumeration of magnetotactic bacteria / M. Yazdi, S. Haghghatian, M. Doroodmand, A. Derakhshandeh // *Scientific Reports*. – 2020. – Vol. 10. – pp. 8522-8526.
 20. Liu Y. Development of potentiometric microtitration for early chemistry development / Y. Liu, T. Nowak, J. Plewa, X. Cong // *American Pharmaceutical Review*. – 2012. – Vol. 15, N 1. – pp. 234-239.

Суханова Н.В., д-р биол. наук, доц.,
С. Ходжазода Р., аспирант,
Аскарияр М.Х., магистрант,
Алиева Е.З., магистрант,
Ахметзянова А.М., магистрант
ФГБОУ ВО «БГПУ им. М. Акмуллы»
(Уфа, Россия)

ПОЧВЕННЫЕ ВОДОРОСЛИ И ЦИАНОБАКТЕРИИ НЕПЕЙЦЕВСКОГО ДЕНДРОПАРКА (Г. УФА)

Аннотация. Изучены наземные цианобактериально-водорослевые ценозы памятника природы «Непейцевский дендропарк». Материалом для работы послужили 9 смешанных почвенных проб, отобранных в посадках интродуцентов. Всего обнаружен 31 вид и внутривидовых таксона эдафотрофных микроскопических фототрофа, из них 5 видов принадлежали цианобактериям, 16 видов отделу зеленые водоросли, 7 представителей диатомовых водорослей, 3 вида желто-зеленых. Число видов в пробах варьировало от 4 до 9.

Ключевые слова: Непейцевский дендропарк, водоросли, цианобактерии, цианобактериально-водорослевые ценозы

Непейцевский дендропарк создан в XIX веке. В 1965 году постановлением Совета министров республики дендропарк был объявлен памятником природы. На территории дендропарка, который занимает 23,8 гектара, произрастает около 100 культур интродуцированных видов и форм древесных растений, таких как *Phellodendron amurense* Rupr., *Acer tegmentosum* Maxim. et Rupr., *Pinus strobus* L., *Picea pungens* Glauca, *Thuja occidentalis* L. и др., завезенных с территории России и ближнего зарубежья. В дендропарке создана редкая коллекция гибридов пирамидальных тополей (более 20 разновидностей, многие из которых вошли в золотой гибридный фонд страны), организована маточная плантация тополей. Но в настоящее время, из-за развития деградационных процессов в составе и структуре растительности, вызванные захламлением территории и несанкционированными постройками, маточная плантация тополей практически уничтожена, серьезный урон нанесен и посадкам интродуцентов.

Сведения о составе цианобактериально-водорослевых ценозов Непейцевского дендропарка отсутствуют. Всем известно, что водоросли и цианобактерии являются обязательным компонентом всех типов почв, их состав зависит от состава растительности, они активно участвуют в почвообразовательных процессах [2]. Целью нашего исследования было изучение биоразнообразия наземных водорослей и цианобактерий Непейцевского дендропарка. Для реализации поставленной цели выполнены следующие задачи: выявлены виды водорослей и цианобактерий на территории Непейцевского дендропарка; проведен анализ цианобактериально-водорослевых ценозов.

Выбор места отбора проб осуществлялся типическим образом [3]. На выбранном участке произрастания интродуцентов отбирали одну смешанную почвенную пробу, состоящую не менее чем из 5 почвенных монолитов размером 5x5x5 см, классическими альгологическими методами [1, 3]. Для исследования было отобрано 9 смешанных проб. Выявление видового состава водорослей и цианобактерий проводили методом «стеклообрастания» [1].

В результате исследований на территории Непейцевского дендропарка обнаружен 31 вид и внутривидовых таксона эдафотрофных микроскопических фототрофа, из них 5 видов принадлежали цианобактериям, 16 видов отделу зеленые водоросли, 7 представителей диатомовых водорослей, 3 вида желто-зеленых. Число видов в пробах варьировало от 4 до 9.

Все разнообразие Cyanobacteria укладывается в три семейства класса Cyanophyceae: Nostocaceae (3 вида), Leptolyngbyoideae (1 вид), Schizotrichaceae (1 вид). Среди зеленых водорослей выявлены виды двух классов Chlorophyceae (1 вид Chaetophoraceae, 4 вида Chlamydomonadaceae, 2 вида Coscomyxaеae, 3 вида Chlorococcaceae, 2 вида Bracteacoccaceae и 1 вид Scenedesmaceae) и Trebouxiophyceae (2 – Chlorellaceae, 1 – Oocystaceae). Отд. Bacillariophyta включал представителей семейств Bacillariaceae (3 вида), Catenulaceae (1 вида), Naviculaceae (2 вида), Diadesmidaceae (1 вид). Из желто-зеленых встречено три вида (сем. Botrydiopsidaceae и Pleurochloridaceae). Ведущими по числу видов и внутривидовых таксонов являлись следующие таксономические единицы: отдел Chlorophyta, класс Chlorophyceae, порядок Chlorococcales, семейство Chlamydomonadaceae, род Chlamydomonas (таблица 1).

Таблица № 1

Ведущие по числу видов и внутривидовых таксонов таксономические ранги

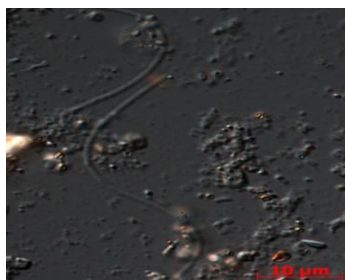
Отдел	Класс	Порядок	Семейство	Род
Chlorophyta (16)	Chlorophyceae (13)	Chlorococcales (5)	Chlamydomonadaceae (4)	Chlamydomonas (4)
Bacillariophyta (7)	Pennatophyceae (7)	Chlamydomonadales (4)	Nostocaceae (3)	Nostoc (2)
Сyanobacteria (5)	Сyanophyceae (5)	Nostocales (3)	Chlorococcaceae (3)	Chlorella (2)
Xanthophyta (3)	Trebouxiophyceae (3)	Naviculales (3)	Bacillariaceae (3)	Nitzschia (2)
		Bacillariales (3)		
		Chlorellales (3)		
		Sphaeropleales (3)		

Примечание. В скобках указано число видов.

Для каждого вида рассчитывали постоянство (встречаемость) по формуле: $C (\%) = n/N \times 100$, где n – число проб, в которых вид обнаружен, N – общее число проб. Встречаемость выше 30% в почве имели виды: *Trichocoleus* cf. *hospitus* (Hansgirg ex Gomont) Anagnostidis (67%), *Pseudococcomyxa simplex* (Mainx) Fott (56%), *Scotiellopsis rubescens* Vinatzer (44%), *Hantzschia amphioxys* (Ehrenberg) Grunow in Cleve Grunow (44%), *Nitzschia palea* var. *debilis* (Kützing) Grunow (33%).

Видовая насыщенность проб и таксономическая структура цианобактериально-водорослевых ценозов зависели от породы-эдификатора. Больше всего видов (по 9 в каждой) обнаружено в пробах, отобранных в посадках клена и дуба. В обеих пробах прослеживалось разнообразие цианобактерий, зеленых и диатомовых водорослей. Наличие видов из отдела желто-зеленых водорослей не превышало 1 вида в отдельной пробе. В целом, анализируя все 9 проб, можно сказать, что преобладающим отделом в почве Непейцевского дендропарка являются зеленые водоросли, что характерно для лесных экосистем. Так, на пробной площадке, где произрастал *Ulmus* sp. было обнаружено 4 вида относящимся: 1 вид к цианобактериям, 1 вид к диатомовым водорослям и 2 вида к отделу зеленые водоросли.

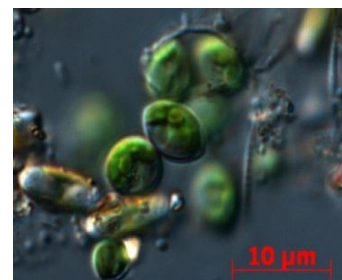
На участке, где основной древесной породой была *Betula* sp., обнаружено 4 вида почвенных фототрофа. На данной площадке преобладали цианобактерии (2 вида), также обнаружено по одному представителю зеленых и диатомовых водорослей. В посадке *Pinus strobes* L. зафиксировано наивысшее обилие зеленых водорослей (4 вида), также найдены 1 вид цианобактерий и 1 вид желто-зеленых водорослей.



Trichocoleus cf. *hospitus* (Hansgirg ex Gomont) Anagnostidis



Pseudococcomyxa simplex (Mainx) Fott



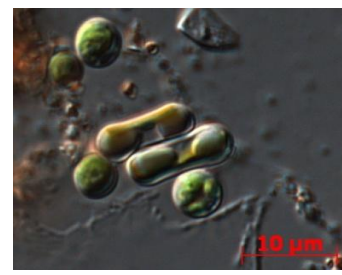
Scotiellopsis rubescens Vinatzer



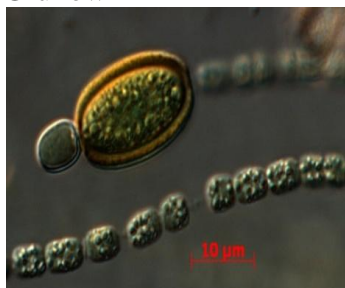
Hantzschia amphioxys (Ehrenberg) Grunow in Cleve Grunow



Nitzschia palea var. *debilis* (Kützing) Grunow



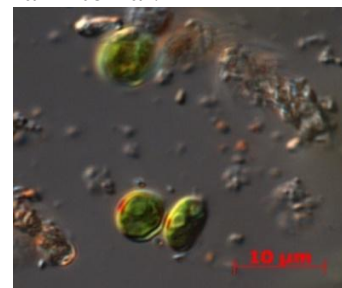
Diademsis contenta var. *biceps* (Grunow) P.B.Hamilton in Hamilton al.



Cylandrospermum licheniforme Kützing ex Bornet Flahault



Nostoc cf. *linckia* (Roth) Bornet ex Bornet Flahault



Chlamydomonas sp.

Рис. 1. Водоросли и цианобактерии часто встречающиеся на территории Непейцевского дендропарка.

Выводы

1. В результате проведенного исследования в почве Непейцевского дендропарка обнаружен 31 вид и внутривидовых таксонов эдафотрофных микроскопических фототрофов, из них 16 видов зеленых водорослей, 7 видов диатомовых водорослей, 5 видов цианобактерий и 3 вида желто-зеленых водорослей. Достаточно высокое разнообразие цианобактерий и незначительное количество желто-зеленых водорослей говорит о высокой антропогенной нагрузке, которую испытывает Непейцевский дендропарк.

2. Самую высокую встречаемость в почве на территории дендропарка имели представители зеленых и диатомовых водорослей, а также нитчатая бесцветная цианобактерия. Такие виды как: *Trichocoleus* cf. *hospitus* (Hansgirg ex Gomont) Anagnostidis (67%), *Pseudococcomyxa simplex* (Mainx) Fott (56%), *Scotiellopsis rubescens* Vinatzer (44%), *Hantzschia amphioxys* (Ehrenberg) Grunow in Cleve Grunow (44%), *Nitzschia palea* var. *debilis* (Kützing) Grunow (33%).

3. Самое высокое разнообразие водорослей обнаружено в пробах, отобранных в посадках клена и дуба. В посадке *Pinus strobes* L. зафиксировано наивысшее обилие зеленых водорослей. Наличие видов из отдела желто-зеленых водорослей не превышало 1 вида в

отдельной пробе. В целом, в почве Непейцевского дендропарка преобладали виды отдела зеленые водоросли, что характерно для лесных экосистем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голлербах М.М. Почвенные водоросли [Текст]: монография / М.М. Голлербах, Э.А. Штина; – Л., 1969. – 228 с.
2. Кабиров Р.Р. Роль почвенных водорослей в антропогенных экосистемах / Р.Р. Кабиров // Фундаментальные исследования. Биол. Науки. – 2004. – № 6. – С.22-24.
3. Хазиев Ф.Х. Количественные методы почвенно-альгологических исследований [Текст]: монография / Ф.Х. Хазиев, Р.Р. Кабиров; – Уфа: БФАН СССР, 1986. – 172 с.

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ БАРОТЕРМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В НАСЫЩЕННОЙ ПОРИСТОЙ СРЕДЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ С ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Аннотация. В статье представлены физические основы баротермического эффекта в диэлектрической пористой среде, насыщенной жидкостью и газом и взаимодействующим с высокочастотным и сверхвысокочастотным электромагнитным полем. Физическими эффектами, приводящими к изменению давления в среде, являются повышение температуры в ней и влияние собственно самого электромагнитного поля. Приведено физико-математическое обоснование возможности экспериментального исследования этих эффектов.

Ключевые слова: баротермический эффект, высокочастотное и сверхвысокочастотное электромагнитное поле, взаимодействие, насыщенная пористая среда, температура, перераспределение давления

Энергетика, энергосбережение, рациональное природопользование – приоритетные направления развития современной науки, техники и образования. В связи с этим весьма интенсивно изучаются вопросы воздействия внешних электрических, магнитных и электромагнитных полей, в том числе высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей, на такие явления как тепло- и массоперенос, фильтрация и перемешивание, перекачка жидкостей, увлажнение, сушка и т.д. [1 – 3]. При взаимодействии внешнего электромагнитного поля в рабочих средах проявляется множество разнообразных процессов, явлений и эффектов: возникают распределенные источники тепла, действуют пондеромоторные силы и моменты сил, а также имеют место электроповерхностные, пьезоэлектрические, электрические, электрокапиллярные, термоэлектрические, электродиффузионные, электросепарационные и другие явления. Электромагнитное поле влияет на адсорбционные-десорбционные процессы, на процессы образования и разрушения структур. Перечень этих процессов, явлений и эффектов при внимательном изучении их механизмов, особенностей проявления, количественных оценок для физических и технических систем наводит на мысль о возможности их использования в технологических целях, для контроля и управления процессами в различных отраслях народного хозяйства.

Исследования показывают, что значимым физическим эффектом, возникающим при взаимодействии высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей с диэлектрическими средами, является нагрев [1–4]. Представляет практический интерес изучение также электрогидродинамических явлений, например, перераспределение давления в насыщенной пористой среде.

Эти экспериментальные исследования удобно проводить в сверхвысокочастотном (СВЧ) электромагнитном поле прямоугольного волновода. Специфика распределения электромагнитного поля позволяет исследовать распределение давления в пористой среде как в статическом, так и в динамическом режимах и одновременно изменять распределение электромагнитного поля.

Возможность создания стоячих и бегущих электромагнитных волн в волноводе позволяет исследовать распределение давления в среде в соответствии с выражением [4, 5]:

$$P = P_0 + \frac{1}{2} \overrightarrow{D} \overrightarrow{E}, \quad D = \varepsilon \overrightarrow{E}, \quad (1)$$

где P_0 – давление в среде в отсутствие электромагнитного поля,

\vec{D} – электрическая индукция,

\vec{E} – напряженность электрического поля,

ε – диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей волновод, которая представляет собой немагнитный диэлектрик.

Рассмотрим особенности выражений (1) в поле электромагнитной волны в прямоугольном волноводе. Основной рабочей волной в прямоугольном волноводе является так называемая волна типа H_{10} . Ее структура определяется выражениями [6, 7]

$$E_y = E_m \sin \frac{\pi}{a} x e^{-\alpha z} e^{i(\omega t - \beta z)}, \quad (2)$$

$$H_x = -\frac{E_m}{Z_H} \sin \frac{\pi}{a} x e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - \beta z)}, \quad (3)$$

$$H_z = j \frac{E_m}{Z_H} \frac{\lambda}{2a} \cos \frac{\pi}{a} x e^{-\alpha z} e^{j(\omega t - \beta z)}, \quad (4)$$

$$H_y = E_x = E_z = 0. \quad (5)$$

В этих выражениях E_m – комплексная амплитуда напряженности электромагнитного поля,

$$Z_H = \frac{\sqrt{\mu / \varepsilon}}{\sqrt{1 - (\lambda / \lambda_K)^2}} \quad \lambda_B = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - (\lambda / \lambda_K)^2}} \quad \beta = K \sqrt{1 - (\lambda / \lambda_K)^2}, \quad (6)$$

Z_H – волновое сопротивление волны, λ_B – длина волны, β – фазовая постоянная волны в волноводе, $\alpha = \alpha_d + \alpha_m$ – постоянная затухания амплитуды волны в волноводе, α_d – затухание за счет потерь в диэлектрике, α_m – затухание за счет потерь в проводнике,

$$\alpha_d = \frac{\text{ktg } \delta}{2\sqrt{1 - (f_K / f)^2}} \quad \alpha_m = \frac{R_s}{2b\sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}}\sqrt{1 - (f_K / f)^2}} \left[1 + \frac{2b}{a} \left(\frac{f_K}{f} \right)^2 \right], \quad (7)$$

$\kappa = \omega \sqrt{\varepsilon \mu_0}$ – фазовая постоянная в свободном пространстве; $\omega = 2\pi f$ – циклическая частота; f – частота поля; $\lambda = \lambda_0 / \sqrt{\varepsilon' \mu'}$ – длина волны в среде; $\lambda_K = 2a$, $f_K = 1 / 2a \sqrt{\varepsilon \mu}$ – критическая длина и частота волны H_{10} в волноводе; $R_s = \sqrt{\pi f \mu_m / \delta_m}$ – удельное поверхностное сопротивление скин-эффекта; λ_0 – длина волны в вакууме; $\mu = \mu' \mu_0$; $\varepsilon = \varepsilon' \varepsilon_0$ – магнитная и диэлектрическая проницаемости среды, заполняющей волновод; ε_0, μ_0 – диэлектрическая и магнитная проницаемости вакуума; $\mu_m = \mu'_m \mu_0$, δ_m – магнитная проницаемость и удельная электропроводность материала металлического волновода; $\text{tg } \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь вещества, заполняющего волновод; a и b ($a > b$) – стороны прямоугольного волновода, связанного с осями прямоугольной системы координат x, y, z .

Основная особенность волны H_{10} заключается в том, что она имеет единственную составляющую электрического поля E_y , направленную вдоль оси y . Величина этой

компоненты поля изменяется только по x по закону синуса, достигая максимального значения в центре при $x = a/2$. Если передаваемую по волноводу мощность обозначить через N , то E_m можно определить из выражения

$$|E_m|^2 = \frac{4Z_h N}{ab} \quad (8)$$

При исследовании высокочастотных электрогидродинамических явлений, например, перераспределения давления в среде в соответствии с формулой (1), необходимо рассматривать значение $1/2(\overline{DE})$ - усредненное по периоду высокочастотного поля. Тогда выражение для распределения давления (1) в электромагнитном поле волны H_{10} в прямоугольном волноводе, заполненном немагнитным диэлектриком, приобретает вид

$$p = p_0 + \frac{1}{2} \varepsilon \overline{E_y^2} \quad (9)$$

В дальнейшем будем полагать, что $\alpha_m = 0$ и рассмотрим такие частные случаи.

1) Потери в диэлектрике, заполняющем волновод, отсутствуют ($\alpha_d = 0$) и имеет место чисто бегущая волна, тогда

$$\overline{E_{y(x=a/2)}^2} = \frac{1}{2} |E_m|^2; \quad p = p_0 + \frac{\varepsilon}{4} |E_m|^2 = const \quad (10)$$

2) Диэлектрик, заполняющий волновод, обладает заметными потерями. В волноводе распространяется затухающая бегущая волна. Для этого случая $E_{yx=a/2}^2 = \frac{1}{2} |E_m|^2 e^{-2\alpha_d z}$

следовательно $p = p_0 + \frac{\varepsilon}{4} |E_m|^2 e^{-2\alpha_d z} \quad (11)$

3) Диэлектрик, заполняющий волновод, имеет весьма малые потери $\alpha_d \approx 0$, а в волноводе имеет место отражение с коэффициентом R .

В этом случае можно записать

$$E_{y(x=a/2)} = E_m e^{j(\omega t - \beta z)} + R E_m e^{j(\omega t + \beta z)}$$

Отсюда при усреднении получаем

$$\overline{E_{y(x=a/2)}^2} = \frac{1}{2} |E_{my}|^2 (1 + R^2 + 2R \cos \beta z)$$

Следовательно, для этого случая

$$p = p_0 + \frac{\varepsilon}{4} |E_m|^2 (1 + R^2 + 2R \cos \alpha z) \quad (12)$$

Выражения (10), (11) и (12) показывают возможность наблюдения перераспределения давления в среде при воздействии высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей. Для этого, очевидно, требуется, чтобы время релаксации градиента давления в среде было достаточно большое. Таким условиям удовлетворяет насыщенная пористая среда. Следовательно, перераспределение давления в такой среде при наличии в ней высокочастотного электромагнитного поля может быть, по крайней мере качественно, экспериментально исследовано.

При экспериментальном исследовании перераспределения давления в электромагнитном поле волновода основная трудность заключается в том, что практически в любом материале имеет место тепловой эффект с плотностью распределения

$$q = \frac{1}{2} \omega \varepsilon t g \overline{\delta E}^2 \quad (13)$$

Сравнение (13) с (9) показывает их идентичность. Трудно отличить влияния на перераспределение давления «полевого» и температурного факторов. Поэтому рассматриваемое в данной работе явление можно назвать баротермическим эффектом. Для ослабления температурного и усиления полевого фактора необходимо подобрать материал с большой диэлектрической проницаемостью и малым значением тангенса угла диэлектрических потерь.

Подобные исследования могут быть проведены и в круглом волноводе, и в объемных резонаторах, а также на моделях насыщенных пористых сред.

ЛИТЕРАТУРА

1. СВЧ-энергетика [Текст]: монография / А.Н. Диденко, Б.В. Зверев. – М.: Наука, 2000. – 264 с.
2. Фатыхов М.А. Температурное поле в трубе с асфальтосмолопарафиновыми отложениями при воздействии электромагнитного излучения / М.А.Фатыхов, Л.М. Фатыхов, В.А. Акчурина // Инженерная физика. – 2020. – № 11. – С.28-36.
3. Фатыхов Л.М. Применение численного моделирования для оценки эффективности электромагнитной очистки от асфальтосмолопарафиновых отложений / Л.М. Фатыхов, С.В.Галкин, М.А.Фатыхов // Нефтяное хозяйство. – 2018. – № 8. – С.56-59.
4. Фатыхов М.А. Экспериментальные исследования разложения гидрата неполярного газа в трубе при сверхвысокочастотном электромагнитном воздействии / М.А.Фатыхов, Н.Я. Багаутдинов. // Инженерно-физический журнал. – 2005. – Т. 78. – №. 3. – С.108-114.
5. Хабибуллин И.Л. Электромагнитная термогидромеханика поляризующихся сред [Текст]: монография / И.Л. Хабибуллин. – Уфа: Изд-во Башгосуниверситета, 2000. – 246 с.
6. Саяхов Ф.Л. Высокочастотная электромагнитная гидродинамика: Учебное пособие / Ф.Л. Саяхов, М.А. Фатыхов. – Уфа: Издание Башкирского ун-та, 1990. – 79 с.
7. Ширман Я.Д. Радиоволноводы и объемные резонаторы. – М.: Связьиздат, 1959. – 397с.
8. Рамо С. и Уиннери Дж. Поля и волны в современной радиотехнике. – М. – Л.: ГИТТЛ, 1950. – 567с.

УДК 7.031.2

Виницкая Н.В., канд. искусствоведения,
доц., зав.кафедрой историко-правовых и
социально-гуманитарных дисциплин
института гуманитарного образования,
Шевлякова И.А., студент
ФГБОУ ВО «АГПУ им. В.М. Шукшина»
(Бийск, Россия)

ОБРАЗЫ ТРАДИЦИОННОЙ НАРОДНОЙ КУЛЬТУРЫ КАК ДУХОВНАЯ ОСНОВА РАЗВИТИЯ ИЗОБРАЗИТЕЛЬНОГО ИСКУССТВА (НА ПРИМЕРЕ ТВОРЧЕСТВА СОВРЕМЕННЫХ ХУДОЖНИКОВ АЛТАЯ)

Аннотация. Современное искусство часто представляет собой реинтерпретированные сюжеты созданных ранее мотивов. Фольклор как основа мифологического сознания и традиционного мировоззрения коренных народов Алтая остается лейтмотивом в творчестве художников региона. Этнические сюжеты обеспечивают культурно-эстетическую преемственность мифологической сферы Алтая. Целью статьи является выявление признаков преемственности в творчестве современных художников Алтая. В результате исследования описаны и проанализированы способы и приемы отражения анимистических образов в рамках художественного полотна.

Ключевые слова: традиционная культура, изобразительное искусство, миф, народное творчество, художественный образ

Наступивший 2022 год посвящен культурному наследию народов России. В этой связи повышается интерес и к малочисленным культурам, проживающим на территории Сибири. Исследователей интересуют особенности национального мировосприятия, специфика материальной и духовной культуры, возможность их сохранения и трансформации в связи с естественными процессами развития общества и культуры, возможности и способы бытования традиционных культур в массовой любительской практике, границы интерпретации традиционных образов в авторском произведении. Сформировавшись как письменные культуры только в XIX веке, они во многом сохранили собственный колорит, благодаря бережному отношению к национальным традициям и духовному наследию. Важным признаком творческого почерка большинства профессионалов становится преемственность образов, связанная с религиозно-мифологическими представлениями, устным народным творчеством, декоративно-прикладным искусством. Одним из интересных примеров может стать творческая манера художников Алтая.

В 1756 г. Алтай вошел в состав России. Деятели культуры и искусства нередко выступали как собиратели фольклора. В их авторских произведениях происходило творческое переосмысление традиционных персонажей и образов в рамках новых жанров. И уже в это время выделялись образы, которые будут занимать в авторских произведениях особое место. Анализ способов знаково-символического и материально-предметного воплощения традиционных образов тюркской культуры, импровизация и фантазия в рамках культурной традиции при сохранении ключевых доминант, трактовка представлений о природе, о своем народе в изобразительном искусстве художников XX века стал предметом данной работы.

Значительное место в изобразительном искусстве Алтая занимают антропоморфные образы. Истоки их формирования могут быть прослежены в вербальных мифологических текстах, петроглифах, памятниках древней скульптуры [1]. Одним из видов монументальной

скульптуры древних тюрков на Алтае и в сопредельных районах их расселения были каменные изваяния людей. Ряд особенностей их изобразительной символики позволяет полагать, что они служили памятниками умершим соплеменникам, расценивались какместилище души ушедших предков, ставших покровителями рода.

Фигуры каменных изваяний (Кезер-таш) встречаются не только на Алтае, но по всему «Великому поясу» степей» [2, 50]. Этот образ, ставший одним из символов тюркской культуры, нашел воплощение и в изобразительном искусстве. В картинах В. Тебекова каменные изваяния могут выступать легкой тенью из-за спины главного героя («По дорогам Алтая»), орнаментально появляться на фигуре животного или costume человека («Восточный город Эл-Ойэн»), присутствовать в качестве бесстрастного наблюдателя бытовых и обрядовых сцен («Быстрый танец»).

В работе Г. Гуркина «Горный дух» (1907) он напоминает синкретичное зооантропоморфное существо [3]. Этот образ может быть трактован как образ далеких предков или духов-покровителей. Не случайно он имеет двойную природу (человек-животное). Некоторые роды алтайцев до сих пор сохраняют истории о зооморфном первопредке. Например, у теленгитов часто встречается изображение ирбиса (снежного барса), покровителя охоты, образ которого присутствует и в графических листах Н. Чепокова.

Важность для изобразительного искусства Алтая архетипа духа предков наряду с архетипом природы велика. В художественном творчестве каменные изваяния утрачивают свое религиозное значение. Изображенные на полотнах, они приобретают значение национальной идеи единения рода, племени, народа через общих предков, через родство духовных корней. С другой стороны, каменные изваяния становятся определенным эмоциональным символом статичности и беспристрастности природы и человека, живущего в гармонии с ней.

Спокойны и статичны образы Н. Чевалкова «Алтаец», «Первая ягода» и «Диалог с собачкой» Ю. Бралгина, «Хранители очага» З. Ибрагимова. Они выглядят, как застывшие каменные изваяния, расположенные повсеместно на Алтае. Статичные скульптурные изваяния – лейтмотив в работах Н. Чепокова. Среди них «Призраки Укока», «Рыбак». В начале 2000-х гг. у З. Ибрагимова появилось новое направление в творчестве, связанное с освоением мифопоэтической традиции народов Алтая. Все рисунки серии проникнуты чувством гармонии и покоя. В тонких штрихах и линиях угадываются древние символы далеких культур. Среди них каменные идолы и ожившие антропоморфные духи природы. Антропоморфизм часто присутствует в работах алтайских мастеров. Седовласым старцем представлен образ священной горы Белухи в работе М. Чевалкова «Уч-Сумер». «Белый Старик» – так звучит одно из названий горы. Помимо мужских образов, олицетворяющих Мудрого старца и воина-защитника, часто встречаются и женские образы. Они связаны с представлениями о мудрой, одушевленной природе.

Большое количество женских образов встречается в работах Ю. Бралгина («Рождение Катуни», «Лейли»). А. Укачиным создан образ необыкновенной женщины («Хозяйки мира»), управляющей природными стихиями. Возможно, широкое распространение этого образа связано с древней памятью о могущественном женском начале.

«Женская» тема часто связана с материнством. Мать может быть изображена как конкретная личность, как кормилица, как родоначальница или богиня. Эта тема варьируется в работах Ю. Бралгина в «Первенце», «Молодой маме», «Семье». Архетип матери – это проявление всего женского: мудрости и духовной чистоты, нежности, верности, доброты и всепрощения... Покровительницей материнства и детей в алтайском пантеоне является Май-Эне (Умай), она олицетворяла женское, земное начало и плодородие. В трактовке С. Дыкова этот образ напоминает статичных Кезеров. У нее не лицо, а лик. Выражение его условно и манера изображения напоминает ковры-аппликации, известные как в скифской, так и в тюркской культуре. Умай упоминалась в рунических текстах еще в VII–VIII вв. Примечательно, что ранний и более поздний образ богини, созданный М. Чевалковым,

отличаются друг от друга. В акварели 1988 г. Май-Эне изображена белокурой (седой) и величественной, в работах 2000-х гг. (акварель и карандаш) – поднявшейся выше облаков молодой воительницей.

Женщина, чрево которой показано как пещера (древний символ женского начала), как второй мир – частый образ в картинах Н. Чепокова. Это жизнь, существующая параллельно с жизнью мира, но она другая. Сюрреалистические приемы изображения позволяют показать две эти жизни одновременно. У Н. Чепокова женское тело – это пространство Вселенной, заполненное животным и растительным миром, людьми. Образ дарительницы жизни может быть связан как с образом женщины, так и с образом священного животного. В работе С. Дыкова «Красный охотник» показана мать-маралуха, в чреве которой дитя – символ продолжения жизни. Образ этого священного для Алтая животного – реминисценция тотемизма, отголоски которого и сейчас можно встретить в традициях и обычаях данного региона.

Еще один привлекательный для художников женский образ – это «Укокская принцесса», обнаруженная новосибирскими археологами. Ее образ то ассоциируется с девой-защитницей «Очи-Бала» (алтайский эпос), то со скифской жрицей. Облик «Принцессы» угадывается в средней части триптиха Н. Острицова «Всадники Укока» из серии «Скифы» (2008). Статичный облик «Принцессы», созданный Ю. Бралгиным, воспринимается как логическое продолжение его работы «Камни предков». Она тоже стала духом-покровителем Алтая. Бесстрастная, холодная и безмолвная она выглядит величественно и отрешенно на фоне бескрайнего неба, почитаемого древними тюрками как божество Тенгри. В работе Н. Чепокова, как и в многочисленных описаниях, посвященных укокской находке, смешались скифские и тюркские черты. Тонкие четкие линии складываются в орнамент, напоминающий скифо-сибирский звериный стиль. Но отсутствует характерный для скифских изображений элемент схватки, борьбы. Композиция Н. Чепокова, посвященная укокской находке, наполнена умиротворением и покоем. И такая трактовка персонажа схожа с интерпретацией этого образа Ю. Бралгиным, но отлична от большинства женских образов самого Н. Чепокова, пронизанных материнской нежностью.

Неподражаемо изящны женские образы, созданные Н. Чепоковым. Живущие одним ритмом с природой, они словно становятся ее воплощением. Замысловатый орнамент, сочетающий сложное плетение растительных и анималистических мотивов, не только окружает образы женщин в серии «Времена года», но нередко вплетается и прорастает в их тела («Август. Месяц летней косули»). Эти изображения то с большей силой устремляются к небу («Май. Месяц золотой кукушки», «Сентябрь. Месяц марала»), то врастают телами в землю, вбирая от нее плодородную силу («Ожидание», «Сентябрь. Месяц марала» 2010 г.), то в сонной истоме взирают на спокойную гладь рек и озер («Июнь. Месяц малой жары»). Здесь почти нет движения. Но в то же время выразительность тонкой и плавной линии создает свой ритм, ровный и спокойный пульс. И это плавное течение жизни закономерно и неизменно, как движение Луны и Солнца, одновременно озаряющих женский образ в работе «Август. Месяц летней косули».

Образы женщин слились с древними культами природы и стали гармоничным целым. В творчестве Н. Чепокова нашли отражение различные стороны алтайского мировоззрения: поклонение природе, трепетное отношение к женщине-матери, хранительнице очага. Мир для Н. Чепокова – это гармоничный и разумный космос, где свет неизбежно сменяет тьму, новое молодое и дерзкое приходит на смену увяданию, где живая и мертвая материя, люди и духи начинают понимать друг друга.

Животные, птицы составляли основу скифо-сибирского звериного стиля. Они являются обязательным компонентом декоративно-прикладного творчества алтайцев. Нередко эти образы встречаются и в профессиональном искусстве. Сарлык в «Театре», волк в «Быстром танце» В. Тебекова, изысканно стилизованный олень в скифском духе в работе «В гостях у мастера». Животные и птицы связаны с определенной стихией, «своим» слоем (уровнем) во Вселенной. В работе «Алтайский билик» Н. Шодоев указывает на

существование в алтайском пантеоне 36 слоев неба, каждый из которых представлен своими обитателями. Этим слоям могут соответствовать боги, духи, животные, птицы. Так, волк и сарлык связаны с землей. Рыбы – олицетворение водной стихии, считавшейся первоначалом всего сущего. Олень традиционно представлял солярную символику. Наряду с Кезерами на Алтае встречается еще один вид менгиров – «оленные» камни. Образ священного животного на них всегда показан с гипертрофированными ветвистыми рогами, устремленным к солнцу. Аргымак – священный конь – первое творение Ульгения – иногда изображается с рогами оленя. Почитаемых животных на Алтае много. Это может быть отголосками как скифского тотемизма, так и существованием зооморфных покровителей у тюркских групп. Впервые идеи о том, что скифское искусство основано на тотемизме и магии высказал Н.П. Кондаков. Он полагал, что изображения животных у скифов были тотемами (олень), воинскими эмблемами (грифон), воплощением души покойника (птицы). У тюрков была широко распространена традиция использования жертвенных животных.

Орнаментальное и ритмичное по своей основе декоративно-прикладное искусство скифов и тюрков часто содержит образы животных. Ритмичное повторение оленей и козорогов своего рода лейтмотив работ В. Тебекова. Среди таких работ можно назвать «На берегу Катуня», «Восточный город Эл-Ойэн», «В гостях у народного мастера».

Таким образом, произведения изобразительного искусства алтайских художников выходят за рамки традиционного понимания ряда жанров европейской живописи. Они не просто включают в себя образы традиционной алтайской мифологии и религии. Они перестают быть религиозными, но и не являются чисто эстетическими образами. Образы природы связаны с анимистическими представлениями и мир природы и людей показан как единый, одушевленный, разумный. Эти образы обретают свойство правдивого посредника между прошлым и настоящим.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маточкин Е.П. Художественное наследие и проблемы в изобразительном искусстве Горного Алтая [Текст] / дис на соиск степ. доктора искусствоведения, – Барнаул, 2011. – 355 с.
2. Никитина И.В., Веницкая Н.В. Миф, эстетическое и художественное как источники духовности: Монография / И. В. Никитина, Н.В. Веницкая. – Бийск: АГПУ им. В.М. Шукшина, 2018. – 429 с
3. Эдоков А.В. Декоративно-прикладное искусство Алтая (С древнейших времен до наших дней). [Текст] / А.В. Эдоков – Горно-Алтайск, 2006. – 180 с.

*Копытина А.В., магистр искусствоведения, ст.й преподаватель,
Порцева П.А., студент
ФГБОУ ВО «АГПУ им. В.М. Шукина»
(Бийск, Россия)*

АРХИТЕКТОНИКА КАК ОСНОВА ДИЗАЙН-ПРОЕКТА ДЛЯ ДОСТИЖЕНИЯ ХУДОЖЕСТВЕННОЙ ЦЕЛОСТНОСТИ ИНТЕРЬЕРА

Аннотация. В данной статье пойдет речь об архитектонике в исторической архитектуре на примере памятника регионального значения пассажа купца первой гильдии Михаила Клевцова по улице Льва Толстого, 119 в городе Бийске. Рассмотрены архитектурные элементы фасада, и сделан вывод о возможном включении этих элементов в современный интерьер данного здания, с целью воссоздания художественного образа и исторического стиливого решения.

Ключевые слова: архитектоника, дизайн, проектирование, художественный образ, целостность, интерьер, стиль, архитектурные элементы

Основной целью исследования является обоснование включения в дизайн-проект современного интерьера архитектурных элементов фасада исторического здания.

Проблемой современных реставрационных работ историко-культурного наследия, а именно памятников архитектуры является несоответствие стилистического решения в их интерьерах. Если фасадная часть, как правило, являясь градоформирующим элементом, подвергается капитальному ремонту в рамках проектно-сметной документации, учитывающей целостность исторической застройки и архитектурный образ здания, то на данный момент в городе есть место восстановленным памятникам архитектуры, которые в проектных решениях интерьера эту целостность и стилеобразующие элементы фасада не учитывают. В связи с этим необходимо выполнить ряд задач и обосновать включение архитектурных элементов в дизайн-проект интерьера данного здания.

Толковый словарь дает слову «Архитектоника» довольно понятное определение - это художественное выражение структурных закономерностей конструкции здания. То есть по сути она проявляется во взаимосвязи несущих и несомых частей, обеспечивающих сохранение целостности. Приставка «архи» говорит о наличии каких-то «излишеств», элементов, не инженерного назначения, но придающих тектонической структуре большую выразительность, подчеркивающих особенности, роль ее частей в общей форме [3].

Процесс создания формы в деятельности архитектора-дизайнера в соответствии с требованиями, имеющими отношение к эстетической выразительности будущего объекта, а также его функциональное назначение обусловлен используемыми конструкциями и материалами. В данном случае объектом проектирования является историческое здание, выполненное из кирпича по уникальным технологиям, которые имели место быть в конце XIX века: для создания орнамента или иного декора фасада изготавливалась специальная форма, в которую утрамбовывалась глина, таким образом узоры, присутствующие на исторической архитектуре Бийска не высекались, а собирались как мозаика.

Если же говорить в целом о формообразовании данного объекта, то оно продиктовано окружающей застройкой – купеческими особняками и пассажами в стиле эклектика. Эстетически взаимодействующие объекты исторического центра города создали неповторимый художественный целостный образ, который в городах Сибири в современное время уже практически нигде не встречается. Архитектура Бийска является отражением действительности былого времени, раскрывает интересы и идеалы жителей, которые проявлялись в тяге к образованию, просвещению, экономическому развитию.

В основном это двухэтажные здания с галерейной планировкой, высокими потолками и большими окнами по периметру двух главных фасадов, выходящих на градоформирующий перекресток. Остальные фасады выполнялись скромнее и имели маленькие окна и дополнительные выходы на территорию усадьбы.

Структурное единство образной системы фасадов здания по улице Льва Толстого, 119 выражено в стиле эклектики и русского классицизма. Находится в исторической части города на пересечении улиц, главным северо-западным фасадом обращено к красной линии улицы Льва Толстого, северо-восточным – вдоль улицы Захара Двойных.

В 1890 году за базарной площадью бийский купец первой гильдии Михаил Петрович Клевцов возвел первый в городе пассаж. Красивейший универсальный магазин имел одно из основных средств художественной выразительности «кирпичного» стиля. Фасады можно сравнить с вышивкой «крестом», где кирпичный орнамент разного по тону кирпича - от желтого, розового до красного – выделялся еще и фигурными выступами. Пассаж, не смотря на его включение на государственный учет как памятника архитектуры регионального значения только в 1989 году, является образцом купеческого зодчества конца XIX века начала XX века.

По данным бюро технической инвентаризации здание введено в эксплуатацию в июле 1896 г. Часть первого этажа заняла художественная студия, в которой преподавала очень талантливая художница и скульптор, ученица Родена – Валентина Антоновна Сенгалевич-Копылова. На втором этаже читались лекции народного университета. В Алтайском народном университете работали известные деятели науки и культуры: В.В. Бианки, А.Э. Мако, географ Борис Добрынин и другие.

С 1924 г. по 1941 г. в нем находилась городская библиотека, бийская сельхозтехника, затем школа колхозных кадров.

В июле 1941 г. бывший пассаж был отдан под военный госпиталь № 1236 для раненых воинов ВОВ. К слову просуществовал он в этом здании до 2005 г.

С 2005 года здание не использовалось, было разрушено внутреннее убранство, разбиты окна и утрачена кровля по всей его площади.

В декабре 2012 года оно было передано в собственность города [1].

В данный момент здание находится в собственности у жителя Бийска, была выполнена проектно-сметная документация и сейчас там начался демонтаж конструкций, приобретенных за время существования здания, очищаются помещения и проводится логистика по возможному функционированию здания в будущем.

Двухэтажное торговое здание в плане прямоугольной формы состоит из разновременных объемов, примыкающих со стороны дворового фасада. Здание имеет угловую композицию фасадов, акцентом которой является срезанный угол с парадным входом.

Каждый из уличных фасадов имеет богатый кирпичный декор, характеризующийся сложностью объемов и форм. Горизонтальное членение уличных фасадов подчеркнуто многоступенчатым карнизом и фризом, дополненным нишами и рядом сухариков. Первый и второй этажи разделяет сложной формы пояс, декорированный спусками по центру оконных проемов. Карниз дворовых фасадов состоит из двух рядов сухариков, продолжен по пристроенным объемам.

Дверь парадного входа филенчатая двупольная с фрамугой, над ней лучковой формы сандрик. Основная плоскость северо-восточного фасада, обращенного на улицу Двойных, симметрична и разделена на три неравные части пилястрами, крайние завершены в уровне кровли фигурными аттиками с башенками полукруглой формы.

Северо-западный фасад, ориентированный на улицу Л. Толстого, выполнен в одиннадцать осей проемов на первом этаже, разделенных пилястрами. По четвертой, восьмой и десятой осям находятся дверные проемы. Основным акцентом фасада является аттик с волютами, вазонами и килевидным слуховым окном, расположенный от третьей до пятой оси.

Пилястры с правого фланга фасада продолжены в уровне кровли парапетными столбиками. Арочные оконные проемы второго этажа – парные, в месте расположения дверных проемов одиночные. Обрамление оконных проемов различно. По третьей и пятой осям окна выполнены с рустованными арочными наличниками и подвесками, над ними лучковой формы накладной декор в сочетании с треугольными элементами. По второй и шестой осям в уровне первого этажа междуэтажный пояс поддерживается полуколоннами с перехватами [2].

В великолепии декора, изложенного в статье профессора, доктора искусствоведения Т.М. Степанской, еще можно убедиться на сегодняшний день. С помощью визуального осмотра и фотофиксация объекта, были выявлены главные акценты, подчеркивающие архитектуру здания.

На основании метода формализации и выявления главных характерных элементов фасадов, стало очевидно, что для включения в интерьер восстановленного здания необходимо включить такие элементы как многоступенчатый карниз и фриз на втором этаже и декоративный пояс примыкающий к потолку первого этажа. Необходимым является включение пилястр с фигурными аттиками с башенками полукруглой формы. Кроме парных арочных окон на втором этаже и витринных на первом этаже должно соблюдаться единство приемов художественного выражения в дверных полотнах. Кроме этого в декоре стен или мебели может повторяться характерная для фасада данного здания фигурная аттиковая стенка, а именно использование ее силуэта. С помощью 3D-моделирования можно визуализировать проект и сопоставить отражение элементов фасада и интерьера в качестве единого целостного решения направленного на акцентирование архитектуры.

Приведем примеры введения архитектурных элементов в интерьер общественных помещений. Исследовав аналоги, находящиеся в городах Сибири можно отметить их художественную целостность. Например, пассаж купца А.Ф. Второва в городе Томске. При реконструкции внутреннего пространства были учтены не только функциональные процессы, которые должны происходить в обновленном здании, но и существовавшие архитектурные элементы. В современном интерьере сохранены фризы и карнизы, но потолок выполнен из натяжного полотна, сохранены оконные переплеты, но выполнены из пластикового профиля, а также форма колонн, балок, лестниц, ограждений второго света и дверей. Магазин, галерея, концертный зал, муниципальные учреждения, библиотека – современные функциональные организации, которые гармонично вписались в исторический интерьер. Таких примеров по России и зарубежью достаточно много.

Можно сделать вывод о том, что возрождающаяся актуальность реконструкции требует от проектировщиков и дизайнеров обдуманых выверенных решений. Стоит всегда помнить о грамотном включении исторического контекста в любое новое сооружение, находящееся в единой среде культурного наследия. Но вопрос адаптации исторической архитектуры очень остро стоит перед современным сообществом проектировщиков и архитекторов. Новые функциональные характеристики обязывают применять новые технологии, использовать новые материалы. В рамках данного исследования установлено, что органичное включение архитектурных элементов в интерьер для работы и досуга современного человека и соблюдение стиля, в котором выполнен фасад здания, создает композиционную целостность, гармоничную согласованность всех частей сооружения – архитектуру.

ЛИТЕРАТУРА

1. Архитектура Алтая XVIII – XX вв. Барнаул: А.Р.Т., 2006. 300 с.: ил.
2. Приказ Управления Алтайского края по культуре и архивному делу № 551 от 24.12.2014 г. Об утверждении предмета охраны, границ территории, и правового режима земельного участка в границах территории объекта культурного наследия <http://www.culture22.ru/upload/files/Приказ%20551,%20Л.Толстого,%20119.pdf>
3. Шузи О. История архитектуры: в 2 т., Москва, 1937. Т. 1.

ПОПУЛИРИЗАЦИЯ ЛИБЕРАЛЬНО-КОНСЕРВАТИВНЫХ ИДЕЙ ЧЕРЕЗ ИНТЕРАКТИВНЫЙ ДИАЛОГ В ТЕАТРАЛЬНОМ ИСКУССТВЕ

Аннотация. В статье представлена восприятия международных отношений через призму двух противоборствующих идеологий, либеральную и традиционалистическую, борьба между ними идет не только на международной арене, но и внутри отдельных стран. Либерализм в современном виде имеет ряд негативных явлений, как собственно и консерватизм. Для решения данных проблем, автор видит объединения двух идеологий, а для массовой популяризации одним из способов предлагает использования интерактивного диалога в театральном искусстве.

Ключевые слова: либерализм, традиционализм, консерватизм, идеология, интерактивный диалог, театральное искусство

В современной политической реальности главными силами являются не империи, ни государства, ни корпорации, а клубы, которые представляют собой типы мировосприятия матрицы. Либеральный в лице Соединенных Штатов, и традиционалистский в лице старой аристократии. Данную точку зрения придерживаются экономист Михаил Хазин и философ Гейдар Джемаль. Таким образом есть две идеологии, которые противостоят друг другу. Традиционализм поддерживаемая старой аристократией, которая после двух мировых войн была вытеснена на периферию истории. Главная их цель – реванш. А так же либерализм, распространившись повсеместно победой англосаксонского империализма, после 1945 г., и после 1991 г. с развалом коммунистического СССР.

Противостояния идут не только на международной арене, но и внутри государств. Так например в истории Греции произошел Национальный раскол – связанный с разногласиями между королём Константином I и премьер-министром по поводу того, на чьей стороне Греция должна принять участие в Первой мировой войне. Король поддерживал центральные державы, а премьер министр страны Антанты [1]. Так же это происходило в истории России входе февральской революции были массовые антиправительственные выступления рабочих и солдат Петроградского гарнизона организованные оппозиционерами при финансовой поддержке либеральными партиями стран Антанты.[2]

В современном арабском мире это противоречие переросло в феномен арабской весны вооруженный конфликт между сторонниками светских форм общественного устройства и людьми жаждущих перемен.[3] В современной Российской федерации это противостояние между прозападными либералами и евразийцами. Российское общество, оказалось перед выбором между либерализмом и традиционализмом. Одни считают либерализм идеологией уничтожения России, другие его активно поддерживают, в особенности молодежь увлеченная популярностью внесистемного оппозиционера А.Навального.

Традиционализм рассматривается нами как мировоззрение или социально-философское направление, которое ставит в основу выраженную в традиции практическую мудрость, которую традиционалисты считают следствием многовекового доказанного опыта, или практического разума.[4] Идея существования метафизической, сакральной матрицы, находящейся за пределами рационального, которая опирается в частности на религиозную архаичность.

Понятие «либерализм», выражающее стремление к свободе, избавлению от традиций, обычаев, догм. Выходу за рамки общепринятого, ради реализации естественных прав человека. Выступает в этом контексте как антитеза традиционализму. Идеологическое и

политическое течение, объединяющее сторонников демократических свобод и свободного предпринимательства. Либерализм притягателен тем, что даёт человеку возможность выйти за рамки привычного, пробовать иные способы решения задачи. [5]

Но как мы можем заметить, либерализм имеет и побочные эффекты в виде гомосексуализм, употребление марихуаны, законодательное разрешения на инцест. Так же стоит вопрос можно ли разрешить и педофилию, скотоложство, и некрофилию, если часть населения это одобряет? Подобные вопросы и вызывают, негативное восприятие либерализма как идеологии традиционалистами, не без основания опасаящимися разрушения устоев русской культуры. Как пишет А. Н. Швечиков, «либерализм стать национальной идеологией России не может, ибо он по сути враждебен её православному духу, смысловым основам её бытия».[6] Однако, если взять традиции которое приводят к такому же результату, так например обет безбрачия среди католических священников приводит к частым случаям к растлению детей, и православных епископов к гомосексуальным связям. Если определенные традиции приводят к плохим результатам, не лучше ли от них отказаться? Но отказаться от них не желают консерваторы, ведь они так сильно к ним привязаны.

Решение проблемы мы видим, в том, что бы не допустить полной победы одной идеологии над другой. Использование возможностей применения западных моделей развития в условиях российской действительности. Оптимальным вариантом для России является компромисс между двумя идеями. А.Г. Дугин назвал такую идеологию либеральным консерватизмом.[7] Которая представляет собой сохранения либерализма внутри традиционализма, или же можно использовать консервативный либерализм, это года в либерализме сохраняются идеи консерватизма.

Но как совмещать противоположности? Ответ на этот вопрос можно найти при помощи глубинной психологии К.Г. Юнга. Существует некие объективные, выходящие за пределами материи архаические образы коллективного бессознательного, проявляющих в человеческой психике в виде архетипов, определяющих в дальнейшем судьбу человека. Но если архетипы одни и те же, но люди под их воздействием ведут себя по-разному? Если существуют надчеловеческие нормы, по которым функционирует вся Вселенная, то почему возможны законы, не вписывающиеся в эти нормы? Архетип реализует себя через человеческое сознание. Поскольку люди отличаются друг от друга в свое неповторимой уникальности по внешним данным, по характеру, по воспитанию, интеллекту, профессионализму и т. д., то архетип проявляет себя в каждом по-разному. Так например пирамиды Египта и пирамиды племени майя, имеет один архаичный символ, но имеет разную внешнюю форму, и возможно выполнял разные функции. Так же в психике отдельного человека архетип тени проявляет себя по разному.

Как один из способов знакомства широкой публикой с идеями либерал консерватизма, можно использовать театральное искусство. С применением интерактивного диалога, суть которого заключается разрушение границы между сценой и зрительным залом, актёрами и зрителями. Смещение театра и жизни, превращение жизни в театр. При диктатуре Сталина, театр подвергался жесткой цензуре, но парадоксальным образом сыграла положительную роль в развитии театрального мастерства. Театры изощрялись в искусстве аллюзий, намёков, в создании подтекста, а зрители – в их разгадывании.[8] Интерактивный диалог со зрителем, проходил путем «метапослания». Возможно, стоит использовать данный метод при постановки театральных сюжетов. Так, к примеру если сюжет носит традиционалистский фасад, то метапослания должно апеллировать на либеральные ценности и наоборот. Таким образом, либеральная аудитория, получит возможность переосмыслить традиционные ценности, а консерваторы либеральные. В России театр всегда играл важную общественную роль, так как был рупором идеологических установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Richard Clogg. A concise History Of Greece. – Cambridge, Massachusetts: Harvard University Press, 2002. – 291 с. – ISBN 0521004799

2. От чести и славы к подлости и позору февраля 1917г. / Автор: Кириенко И., Серия: Военные мемуары, Страниц: 352, Переплет: тв, ISBN: 978-5-4484-2374-1
3. Bellin, E. 2012. "Reconsidering the Robustness of Authoritarianism in the Middle East: Lessons from the Arab Spring." *Comparative Politics* 44 (2): 127–49.
4. Библиография: Философия: Энциклопедический словарь / Под ред. А.А. Ивина. – М.: Гардарики, 2004. – 1072 с. ISBN 5-8297-0050-6 (в пер.)
5. Философско-терминологический словарь / Малышевский А.Ф. – Калуга: «Гриф», 2004. - 330 с.
6. Рахматуллин Р.Ю. Современная Россия между традиционализмом и либерализмом // Сборники конференций НИЦ социосфера. 2014 № 45 . С. 212-214.
7. Рахматуллин Р.Ю., Семенова Э.Р. Традиционализм и либерализм в свете философии права // Научный вестник Омской академии МВД России № 1 (52), 2014
8. Прохорова Т.Г., Шамина В.Б. Театр и политика в советской и постсоветской России: формы интерактивного диалога // Ученые записки казанского университета ученые записки казанского университета Том 156, кн. 5 . С. 299-312.

ИЗ ОПЫТА РАБОТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПЛОЩАДОК И ЛАБОРАТОРИЙ

УДК 37; 796.86

*Лобанов В.В., канд. пед. наук, доц.
ФГБОУ ВО «Томский государственный
педагогический университет»
(Томск, Россия)*

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ СУДЕЙСТВА ВЫСТУПЛЕНИЙ В АРТ- ФЕХТОВАНИИ КАК НАПРАВЛЕНИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ КОЛЛЕКТИВА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПЛОЩАДКИ

Аннотация. В статье представлены процесс и результаты работы экспериментальной площадки «Самоорганизация подростков и молодежи на основе коллективной деятельности в области фехтования» в сфере совершенствования судейства и правил соревнований по арт-фехтованию как практики Российской академии фехтования и Международной академии оружия. Условием развития арт-фехтования в России определена объективизация судейства соревнований. Описана апробация комплекса мер, компенсирующих субъективный характер оценивания выступлений.

Ключевые слова: фехтование, артистическое фехтование, арт-фехтование, судейство, Международная академия оружия, Российская академия фехтования, самоорганизация, коллективная деятельность

Экспериментальная площадка «Самоорганизация подростков и молодежи на основе коллективной деятельности в области фехтования» открылась в Томском государственном педагогическом университете (ТГПУ) в соответствии с приказом ректора А.Н. Макаренко от 08.11.2021 г. № 521/3-07. Она представляет собой форму взаимодействия структурных подразделений ТГПУ (Институт развития педагогического образования и Факультет физической культуры и спорта) с Федерацией фехтования Томской области (ФФТО) с целью апробации результатов педагогических и методологических исследований, научных работ в области истории физкультуры и спорта, спортивной педагогики, внедрения современных педагогических технологий и гуманистических методик обучения фехтованию, создания условий для самореализации участников экспериментальной деятельности. Возглавил площадку доцент ТГПУ В.В. Лобанов, член Правления ФФТО, руководитель студии фехтования “Saberia”.

Создание на базе томского педвуза экспериментальной площадки, конституирующей разнообразные варианты самоорганизации, стало результатом поиска способов преодоления противоречий между потребностями энтузиастов фехтования и некоторыми организационно-содержательными особенностями нормирования их деятельности. Этот поиск целесообразно рассмотреть на примере преобразований, реализованных участниками экспериментальной площадки в области артистического фехтования. Известно, что фехтование как совокупность способов и процесс использования холодного оружия имеет множество направлений, часть из которых сопоставлены с видом спорта «фехтование»: это фехтование на рапирах, шпагах и саблях, а также восемь дисциплин арт-фехтования. Арт-фехтование, где соревнуются лица, демонстрирующие заранее поставленные сольные, парные и групповые композиции, сразу после появления во Всероссийском реестре видов спорта (2008 г.) привлекло внимание очень широкого круга потенциальных участников. Среди них были студенты театральных вузов и колледжей, обучающиеся любительских театральных студий, актеры и режиссеры, энтузиасты ролевых игр и исторической реконструкции, представители исторического и спортивного фехтования. Их заинтересовала не только возможность выступления на сцене (на момент зарождения арт-фехтования массовое фестивальное движение в РФ, исключая

Москву и Санкт-Петербург, только начинало развиваться), но и шанс выполнить нормативы спортивных разрядов до кандидата в мастера спорта включительно. При этом подчеркнём уникальность ситуации, когда развитием дисциплин одного вида спорта занимаются разные федерации – всероссийская Федерация фехтования России (ФФР) и Федерация арт-фехтования (ФАФ) как организация, наделенная ФФР соответствующими полномочиями. Однако проведенное осмысление [2] показало, что имеющиеся теоретико-практические основания реализации арт-фехтования в системе спорта [3] не обеспечили его становление основой, вокруг которой массово выстраивается коллективная деятельность.

На первый взгляд, утверждение выглядит странным, ведь потенциал арт-фехтования в развитии личности, определяемый диверсифицированностью направления, крайне велик: в коллективах востребованы спортсмены-исполнители, постановщики боевых сцен, педагоги по сценическому движению и сценической речи, мастера-оружейники, портные, режиссеры видеороликов, операторы и монтажеры. Тем не менее, присутствие арт-фехтования в реестре видов спорта заставляет участников оценивать собственные успехи в личностном развитии и в коллективе через призму преимущественно соревновательных результатов. В этом случае продолжительность занятий подростков и молодежи арт-фехтованием тесно взаимосвязана с пределами их спортивного роста. В отличие от спортивного фехтования, где бойцы не обязательно выходят из коллектива после окончания активных занятий (они могут фехтовать «для себя» один-два раза в неделю, участвовать в «боевых» практиках и в соревнованиях), группы арт-фехтовальщиков объединяют в основном тех, кто способен долговременно трудиться над продуктом – постановочным выступлением. Эффектный бой, который можно безопасно показать на сцене, нельзя создавать «иногда». Перефразируя К.С. Станиславского, отметим, что арт-фехтование предполагает работу над собой, то есть общую и специальную физическую, техническую и прочую подготовку, как в спортивном фехтовании, и над ролью в каждом выступлении.

Осуществленная нами дифференциация последствий занятий арт-фехтованием [1] позволяет увидеть, что этот вид деятельности отличается перекосом в сторону «продукта» на фоне слабой определенности и видимости «результата». Победа на соревнованиях чаще всего напрямую не связана с уровнем физической и даже технической подготовленности участников, поскольку вклад постановщика боя в создание эффектной схемы, впечатление от яркого костюма, декораций, удачно подобранной музыки и юмористического сюжета способны компенсировать низкое качество управления клинком. Если арт-фехтовальщики дополнительно не посещают тренировок по спортивному фехтованию, они, как правило, не могут применить освоенные приемы в поединке, а чувство дистанции, времени, оружия развивается у них в лучшем случае условно, не порождая «чувство боя». Практика показала, что «средний» арт-фехтовальщик вряд ли легко победит не обученного владеть оружием, но физически развитого человека. Вследствие этого в арт-фехтовании сформировалась взаимозависимость спортсменов и выступлений-продуктов. Исполнители многих «номеров» не раз менялись, иными словами, выступления соревнуются не в меньшей степени, чем их участники, что превращает объективизацию судейства в ключевое условие формирования конкурентной среды и, в конечном счете, существования и развития спорта. Также обозначенный выше «перекос» требует анализа изменений, происходящих с занимающимися арт-фехтованием. Указанные обстоятельства задали направления работы экспериментальной площадки в предметности арт-фехтования в 2021-2022 гг.: совершенствование судейства и правил соревнований; выявление специфики арт-фехтования как физкультурно-спортивной и творческой деятельности и исследование влияния указанной специфики на личность членов коллектива.

В период с ноября 2021 г. по февраль 2022 г. результативная работа проделана площадкой в рамках направления «*Совершенствование судейства и правил соревнований*», которое актуализировано потребностью стимулирования имеющихся и привлечения новых коллективов к созданию множества всё более качественных выступлений. Необходимость

этой деятельности вызвана тем, что в течение 2016-2021 гг. руководящие органы ФАФ, по нашему мнению, не решили данную задачу в следующих аспектах:

1) **Отсутствие способов компенсации субъективного характера оценивания выступлений.** К судейству всероссийских турниров допускались в основном участники московской студии «Эспада» – её члены составляли большинство в Правлении ФАФ. При этом ни на одном Чемпионате России (ЧР) не появилась «техническая возможность» транслировать участникам индивидуальные оценки каждого судьи; им сообщался безличный «средний балл», не позволяющий анализировать представления отдельных судей о качестве выступления. На ЧР-2021 состав судейской коллегии даже не оглашался. В этих условиях распределение мест в итоговом рейтинге неизбежно вызывало сомнения – на него способен кардинально повлиять любой ангажированный судья, не имеющий оснований опасаться за свою репутацию.

2) **Затруднительность однозначной интерпретации правил.** Ряд положений российских правил имеют рекомендательный или субъективно-оценочный характер («лица младше 16 лет к участию ... как правило, не допускаются; «при наличии технической возможности...»; судейская коллегия имеет право отстранить участников ..., если сочтёт их действия слишком жестокими»). При проверке оружия судьи оценивают допустимые диаметр наконечника и толщину лезвия клинка субъективно, хотя существует шаблон, разработанный Международной академией оружия.

3) **Недостаточность опоры на правила для подготовки к соревнованиям.** На Чемпионатах России судьи руководствуются регулярно обновляемыми «Методическими рекомендациями» В.М. Лихтаренко («Эспада»). Коррекции текста и трактовки рекомендаций отвечают динамике взглядов московских единомышленников, но ставят прочие коллективы перед необходимостью «угадывать», как будет оцениваться элемент в следующем году. Опыт «немосковских» клубов составителями рекомендаций не учитывается.

4) **Неразработанность механизмов обратной связи представителей команд с судейской коллегией.** Судьи ЧР не обязаны объяснять спортсменам поставленные оценки и, как правило, не делают этого (за исключением А.С. Бесфамильного и В.В. Лобанова). Не создана независимая апелляционная комиссия из лиц, не задействованных в оценивании выступлений на этом соревновании, способная исправить возможные судейские ошибки.

Нерешенность названных проблем с учётом сохранения образовательного потенциала арт-фехтования в рамках экспериментальной площадки предопределила коллективный поиск новых, не устанавливаемых ФАФ оснований его развития. Вектор поиска – деятельность Российской академии фехтования (РАФ) и её президента С.В. Мишенева по продвижению арт-фехтования с учетом правил Международной академии оружия (Académie d'Armes Internationale – ААИ). Первый опыт применения в России международных правил был реализован в 2016 г. на Чемпионате Мира по арт-фехтованию (городской округ Коломна, Московская область). Он остался без должного научно-теоретического осмысления и не повлек изменения российских правил, в соответствии с которыми проводятся официальные календарные соревнования. Апробация измененного подхода к организации турниров по арт-фехтованию осуществлялась коллективными усилиями участников и партнеров площадки на межрегиональном фестивале «Кон.Версия» (г. Томск, 10-12 декабря 2021 г.) и открытом межрегиональном конкурсе-фестивале «Кубок Родникового края» (г. Ижевск, 5 февраля 2022 г.). В ходе подготовки и проведения данных турниров апробировался комплекс мер по совершенствованию системы судейства, соотносимых с вышеназванными аспектами:

1) *На турнире в рамках «Кон.Версии»* из пяти основных судей предварительного и основного этапов только Л.А. Лопаткин принадлежал к клубу, проводившему состязания («Saberia», г. Томск). Остальные судьи представляли коллективы, не заявившиеся на этот турнир: Э.А. Якубовский («Скиавона», г. Томск) А.В. Ким («Черный отряд», г. Томск); К.Я. Луцан («Химера», г. Томск); Д.М. Романова («Ravissant», г. Санкт-Петербург). На предварительном этапе после каждого выступления оглашались персональные оценки судей. На «Кубке Родникового края» судейство предварительного и основного этапов

осуществлялось разными бригадами. Судьями предварительного этапа являлись спортсмены из пяти городов: Д.В. Гадалин (“Castrum Fluminis”, г. Самара), Д.А. Павлов («Баланс», г. Новосибирск); В.А. Писаренко («Пульсар», г. Красноярск); Д.В. Романов (“Destreza”, г. Уфа); Г.Н. Чернова (МАФИ, г. Санкт-Петербург). На основном этапе в качестве судей выступили специалисты г. Ижевска, не аффилированные с клубами-участниками: Т.В. Берг, преподаватель классического танца; В.П. Дмитриев, актер Национального театра Удмуртской республики, обладатель гран-при фестиваля «Серебряная шпага»; Е.В. Куприянов, актер Государственного русского драматического театра Удмуртии, режиссер; М.В. Лядова, мастер спорта по ушу, тренер; П.В. Овчинников, балетмейстер Государственного национального театра Удмуртской Республики. Всех судей представили зрителям и участникам перед началом соревнований, а информация о составе судейских бригад размещалась в открытом доступе в официальной группе РАФ (социальная сеть ВКонтакте). Это видится шагом на пути к повышению судейского авторитета. Подчеркнем, что доверие поставленным «баллам» обуславливалось и тем, что самая высокая и самая низкая оценка конкретного выступления за технику, сложность и артистизм не учитывались при подсчёте баллов на всех этапах. Не менее интересные выводы позволяют сделать оценки номеров, показанных на обоих турнирах (табл. 1). Соло «Всё, что тебе нужно...» набрало на втором турнире всего на 0,13 больше баллов, чем на первом, а его баллы по произведению «техника*сложность/10» на основных этапах обоих турниров и вовсе одинаковы. Оценки «Миссии всей жизни» почти совпали на всех этапах двух турниров. Далее отметим, что все номера представлялись на предварительный этап Кубка в видеозаписи. Из многих дублей выбирался наиболее удачный, и поэтому оценки данного этапа выше, чем на «Кон.Версии», где участники фехтовали вживую. На очном этапе Кубка номера «Метешь пол» и «На мосту» получили за технику (с учётом коэффициента сложности) примерно на балл ниже, чем ранее на «Кон.Версии», при этом их рейтинг по этим этапам сохранился. Наконец, анализ оценок соло «На мосту» и дуэли «Печеньки» дал понять, что дистанционный предварительный этап выгоден технически сложным номерам: при отправке видеозаписи композиции, исполненной без ошибок, возникает достаточный запас прочности для итоговой победы. Изучение других факторов распределения мест осуществится по мере накопления эмпирического материала.

Таблица 1.

Сравнение оценок выступлений на турнирах «Кон.Версия» и «Кубок Родникового края»

Название выступления, команда	Дисциплина	Кон.Версия			Кубок Родникового края		
		Балл этапа (техника*сложность / 10 - штрафы)		Итого с учетом артистизма	Балл этапа (техника*сложность / 10 - штрафы)		Итого с учетом артистизма
		Предв.	Осн.		Предв.	Осн.	
«Все, что тебе нужно – это сражаться», «Коломенский кремль»	Соло	6,13	7,68	21,88	6,33	7,68	22,01
«Метешь пол», “Saberia”	Соло	6,44	6,93	21,44	7,11	5,95	19,40
«На мосту», “Saberia”	Соло	5,69	6,57	17,65	8,40	5,48	20,89
«Миссия всей жизни», “Saberia”	Соло	4,67	4,74	13,85	4,69	4,76	16,79
«Печеньки», “Saberia”	Дуэль	7,24	7,33	22,28	9,57	5,85	23,09

2) Перед обоими турнирами различные дискуссионные вопросы, обусловленные становящимся характером арт-фехтования по новым правилам, обсуждались на открытых семинарах. Семинары проводились и дистанционно, и в очной форме перед соревнованиями. На них удалось выявить и преодолеть ряд уязвимых мест – например, решено не назначать штраф за длительный бой без основного оружия, если он ведётся за границами минимальной продолжительности фехтовальной практики (50 % от общего времени выступления). Допуск оружия осуществлялся как на основе визуального осмотра с исследованием прочности закрепления конструктивных элементов, так и с применением шаблона, соответствующего международным правилам: толщина лезвия не менее 1 мм, диаметр пуандаре (наконечника) или закругленного острия клинка не менее 5 мм.

3) Регламенты проведения турниров, проекты которых составлялись организаторами, подвергались общественной экспертизе: судьи, тренеры и спортсмены могли заранее познакомиться с их электронными версиями и предложить свои корректировки. Эти регламенты стали единственными документами, прямо определявшими процедуру и содержание турниров. Кроме того, всем заинтересованным лицам рассылались бланки протоколов с описанием критериев. Изменения, внесенные в бланки «Кубка...» после соревнований на «Кон.Версии», были обсуждены и одобрены на открытом дистанционном семинаре. Приведем их неполный перечень: полномочия главного судьи по начислению штрафов за превышение максимальной длительности номера и недостаточность времени фехтования переданы хронометристам; введенные для «Кон.Версии» рамки «Сложности», измеряемой от 1 до 5, приобрели вид «от 1 до 10» (коэффициент, на который умножается балл за технику, формируется прежним образом – максимальная сложность не меняет балл, а минимальная умножает его на 0,1, тогда как на «Кон.Версии» – на 0,2).

4) После «Кон.Версии» и «Кубка...» состоялись открытые заседания, на которых главный судья в присутствии спортсменов и тренеров огласил и рассмотрел индивидуальные оценки судей по каждому выступлению, ответив на вопросы участников. Последующий анализ позволил установить, что на обоих турнирах судьи допустили незначительные ошибки, не повлиявшие на итоговое распределение мест благодаря игнорированию при подсчете баллов самых высоких и самых низких оценок техники, сложности и артистизма. Что касается апелляционной комиссии, то на турнире «Кон.Версии» она состояла из двух человек под председательством А.Н. Крыжевич (г. Томск), члена оргкомитета фестиваля. Поводов для апелляций не возникло, но в ходе обсуждения применимости полученного опыта для проведения «Кубка Родникового края» сложилась установка: так как комиссия имеет право подвергать сомнению решения бригады из пяти судей, её следует формировать из аналогичного количества участников. Поэтому в состав комиссии перед «Кубком...» вошли тренеры и спортсмены российских клубов с многолетним стажем, судьи различных соревнований и фестивалей. Спортсмены знали, что в спорных ситуациях, если у команды есть основания не соглашаться с оценками, эти специалисты проанализируют кейс и сообщат коллективное мнение главному судье. Членами комиссии стали представители коллективов из разных городов: В.Н. Додатко («Омская академия саберфайтинга», г. Омск); И.М. Плотников («Хилт», г. Тюмень); В.В. Хабаров («Демисеркль», г. Казань); А.П. Черябкин («Коломенский Кремль», г.о. Коломна, Московская область); К.О. Шилова («Путь кабальеро», г. Пермь). К сожалению, поскольку из-за отсутствия протестов комиссия не заседала, её эффективность не проверена.

Таким образом, нам видится несомненной перспективность изменений, внедряемых участниками и партнёрами экспериментальной площадки в теорию и практику оценивания выступлений на соревнованиях по арт-фехтованию. При этом содержание работы площадки включает и другие, не менее ценные в ракурсе самоорганизации молодежи направления: налаживание взаимодействия с отечественными и зарубежными коллективами в целях реконструкции французской и итальянской фехтовальной классики (рубеж XIX-XX вв.), исследование взаимовлияния артистического, спортивного и сценического фехтования, поиск способов подготовки артистического (сценического) фехтовальщика, в достаточной

мере компенсирующих отсутствие его предварительного обучения сценическому движению и сценическому бою. Полагаем, что эти направления станут основой для формирования плана деятельности коллектива площадки в 2022-2025 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов В.В. Подготовка арт-фехтовальщиков в свете идей П.Я. Гальперина: продукты и результаты тренировочного процесса / В.В. Лобанов // Актуальные вопросы физической культуры и спорта [Текст]: материалы XVIII Всерос. научно-практической конференции (г. Томск, 3 апреля 2015 г.). – Томск: Изд-во ТГПУ, 2015. – С. 59-61.
2. Лобанов В.В. Развитие артистического фехтования как нового вида физкультурно-спортивной деятельности / В.В. Лобанов // Актуальные вопросы физической культуры и спорта [Текст]: материалы XXIII Всерос. науч.-практ. конф., посв. памяти проф. Ю.Т. Ревякина (г. Томск, 26-27 марта 2021 г.). – Томск: Изд-во ТГПУ, 2021. – С. 171-176.
3. Мовшович А.Д. Артистическое фехтование: проблемы международного продвижения в системе спорта / А.Д. Мовшович, В.В. Лобанов // Теория и практика физической культуры. – 2016. – № 8. – С. 62-64.

*Гильманова Г.Р., канд. биол. наук, доцент
ФГБОУ ВО «БГПУ им. М. Акмуллы»,
Сагитов С.Т., канд. социол. наук, председатель отделения*
Зайнуллина Г.Р., исполнительный директор отделения*
Хамитова Г.Ч., руководитель проекта «Аскынской ледяной пещера»,
*ВОО «РГО» в Республике Башкортостан
(Уфа, Россия)*

ДИНАМИКА ПОСЕЩАЕМОСТИ АСКЫНСКОЙ ЛЕДЯНОЙ ПЕЩЕРЫ

Аннотация. В статье проведен анализ посещаемости Аскынской ледяной пещеры (Республика Башкортостан) после регламентации посещений в 2017 году при передаче в долгосрочную аренду Региональному отделению Русского географического общества. Динамика за 2019-2021 годы показывает активный рост посещаемости пропорционально развитию инфраструктуры (благоустройство тропы, установка освещения, мостков, перил, лестниц, смотровых площадок, планирование доступной среды для маломобильных граждан) и потенциал допустимых посещений по сезонам года.

Ключевые слова: туризм, пещеры, экология, регламентирование посещений, инфраструктура, благоустройство

Республика Башкортостан обладает уникальными природными ресурсами, позволяющими развивать на территории большинство видов активного туризма, в том числе – спелеотуризм. Но не все посетители пещер стремятся к занятию экстремальным спелеотуризмом, преобладающее большинство ждет получение эстетического удовольствия, возможность увидеть то, что миллионами лет было скрыто от дневного света. На территории Республики Башкортостан насчитывается порядка тысячи пещер, но активно посещаемых из них – единицы.

Туристская привлекательность и посещаемость пещер непосредственно зависит от нескольких факторов [5]:

- 1) научно-прикладной – значимость, ценность и уникальность пещеры;
- 2) информационный – известность пещеры, широкая реклама имеющихся в ней достопримечательностей;
- 3) географический – местонахождение пещеры;
- 4) спортивно-туристский – трудность прохождения пещер.

Эти факторы в совокупности определяют степень посещаемости пещер Башкортостана:

- часто посещаемые – более 1000 человек в год (в 2009 году их отмечалось 13, или 2%);
- посещаемые – от 100 до 1000 человек в год (67, или 9%);
- малопосещаемые – от 10 до 100 человек в год (107, или 14%);
- наименее посещаемые – менее 10 человек в год (все остальные, 75%).

Большинство посетителей пещер – неподготовленные люди. Они приходят туда из любопытства, из познавательного интереса. Соответственно, большое значение для удовлетворения данного контингента посетителей будет играть уровень комфортности маршрута. Другим важным аспектом создания управляемой инфраструктуры является недопонимание частью населения значимости пещер, что при отсутствии регламентированной и контролируемой посещаемости ведет к захламлению пещер, загрязнению их мусором и отходами жизнедеятельности, скалыванию натечных образований, появлению «автографов».

Аскынская ледяная пещера на севере Гафурийского района Республики Башкортостан – одна из визитных карточек региона. Это одна из ценнейших особо охраняемых природных территорий Южного Урала – геологический (геоморфологический) памятник природы республиканского значения. Крупнейшая полость Южного Урала мешкообразного типа с наибольшим по площади ледником и самыми значительными ледяными сталагмитами. Лед в пещере реликтовый, сохранился с периода плейстоценового оледенения. Пещера расположена в средней части склона на левом берегу р. Караньюрт (Малый Аскын) на восточном склоне хребта Улутау – низкогорной гряды с абсолютной высотой 400 м. Вход представляет собой полуворонку, расположенную на высоте около 70 метров над уровнем реки Малый Аскын, которая, суживаясь, переходит в горловину высотой 0,6-0,7 м и шириной 6 м. Крутой спуск в зал от входа в пещеру покрыт ледником, уходящим на глубину местами около 20 метров. Пещера карстовая, образована в известняках девона и карбона. Представляет собой зал длиной 104 м, шириной 40-60 м и высотой 10-26 м. Общая длина ходов – 230 м, площадь – 5200 м², объем – 51100 м³, глубина – 24 м, амплитуда – 34 м [4]. *В пещере круглый год держится отрицательная температура. В пещере находятся гигантские ледяные сталагмиты, достигающие высоты 8-11 метров, диаметр в основании до 5 метров.* Установлен строгий режим охраны [2]. В связи с особенностями природного комплекса на территории памятника природы запрещены: посещение пещеры с использованием открытого огня; вынос пещерных образцов; любая рубка леса, за исключением санитарной; добыча полезных ископаемых; любая хозяйственная деятельность, которая может привести к ухудшению состояния пещерного комплекса. Разрешены регулируемое посещение пещеры туристами с инструктором, научные исследования [4].

Географическое местонахождение Аскынской пещеры в 130 км от города-миллионника Уфы (крупного транспортного узла) и наличие автомобильной дороги до д.Аскино делает доступным ее для всех желающих. Расположение автостоянки (парковки) в двух километрах от входа в пещеру создает для экскурсантов необходимый фон «погружения» в природную среду. Маршрут к пещере пролегает мимо минерального источника, вдоль эталонного обнажения горных пород пермского периода – Аскынского разреза, по живописному горному ущелью через несколько ручьев.

Долгое время вход в пещеру был свободным, не смотря на охранный статус природного объекта, установленный в 1965 году. От присутствия большого количества людей менялся микроклимат: температура, державшаяся на уровне -4 градуса, повысилась до нуля, реликтовый лёд стал таять. Ледяные сталагмиты неоднократно страдали от вандалов. В 2017 года ситуация изменилась, когда пещера была передана в долгосрочную аренду на 49 лет региональному отделению РГО для восстановления микроклимата и сохранения ледниковых реликтов. На благоустройство памятника природы были выделены грантовые средства Министерства семьи, труда и социальной защиты населения Республики Башкортостан, привлечен попечительский взнос ООО «Газпромтрансгаз Уфа». Был разработан план по сохранению ледяной подземной полости, проведен расчет режима безопасного посещения пещеры экскурсантами, разработан познавательный маршрут, посвященный не только Аскынской пещере, но и всей горнозаводской истории этого района Башкирии.

В 2018 году были построены дом для охраны с гостевыми комнатами, три моста через горные ручьи, навесы, туалеты на турстоянках, беседка и лестница ко входу пещеры, проведено освещение внутри подземной полости с подсветкой ледяных фигур. Дом охраны оснастили солнечными панелями, организовали беспроводной доступ к сети Интернет и видеокамерам, изготовлены и установлены информационные баннеры, буклеты, оборудована автостоянка. Были установлены лестницы внутри пещеры и оформлена смотровая площадка. На входе в пещеру установлен защитный тепловой экран для предотвращения таяния реликтового льда. Утвержден регламент посещения Аскынской ледяной пещеры [3]: с 1 апреля по 1 декабря в пещеру допускаются группы не более 10 человек, с 50-минутным интервалом захода и временем пребывания в пещере не более 20 минут; со 2 декабря по 31

марта – группы не более 20 человек с 30 минутным интервалом захода и временем пребывания не более 30 минут.

В феврале 2019 года прошло торжественное открытие туристического комплекса «Аскынская ледяная пещера». В августе 2019 года прошел очередной этап благоустройства территории – после реконструкции был открыт минеральный источник, являющийся частью туристического комплекса. С 2019 года стал фиксироваться учет посещений пещеры.

В 2020-2021 году более 6 млн. рублей выделено на создание доступной среды для людей с ограниченными возможностями здоровья на территории туристического комплекса «Аскынская ледяная пещера». В рамках концепции благоустройства заложена установка мобильного лестничного подъемника (ступенькохода), который поможет людям с нарушениями опорно-двигательного аппарата преодолевать спуск и подъем в пещеру. Приобретён микроавтобус повышенной проходимости, планируется приобрести многоместный снегоход, чтобы в зимнее время года иметь возможность подвозить маломобильных туристов максимально близко к входу в пещеру. Внутри ледяной пещеры для комфортного подъема и спуска маломобильных людей также будут адаптированы лестницы. Это будет один из первых социально-адаптированных природных объектов в Республике Башкортостан.

Исходя из продолжительности светового дня и погодных условий ежедневная максимальная посещаемость согласно регламенту в теплый период не должна превышать 70 человек в день, в холодный 120 человек в день. Суммарно это составляет 17150 посетителей за летний сезон и 14400 за зимний, или максимальную посещаемость 31550 человек в год. Динамика посещений за последние три года показывает ежегодное удвоение потока туристов (табл.1).

Таблица 1.

Интенсивность посещений Аскынской ледяной пещеры

Год наблюдения	Количество посетителей, чел.	Степень интенсивности посещения (от допустимого максимума)	Доход от посещения, руб. (с учетом льготных категорий посетителей)
2019	2250	7,1%	84 590
2020	5500	17,4%	643 800
2021	11891	37,7%	586 690

Динамика посещаемости пещеры по месяцам демонстрирует зависимость как от природных, так и от социальных факторов (рис.1).

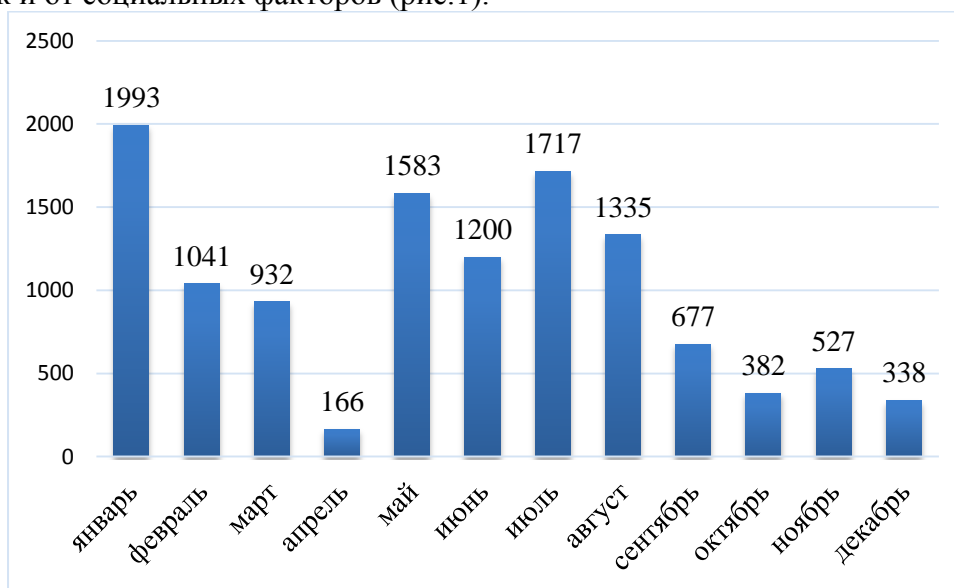


Рис.1. Динамика посещения Аскынской ледяной пещеры по месяцам, 2021 год (чел.)

Наибольшая посещаемость отмечается в январе, в мае и в летние месяцы, наименьшая – в апреле, декабре и октябре. Низкая посещаемость в апреле обусловлена периодом активного снеготаяния и ограничением доступности маршрута до пещеры: поверхностные грунты перенасыщаются талыми водами, резко поднимается уровень поверхностных вод, ручьи широко разливаются, дороги временно становятся практически непроходимыми. Осеннее межсезонье так же менее привлекательно для посетителей из-за погодных условий.

Традиционно высокий уровень посещаемости связан с наличием продолжительных выходных праздничных дней: в лидерах десятидневные январские каникулы, трехдневные февральские и мартовские праздничные выходные, майские праздники.

Посещение Аскынской пещеры – это семейный маршрут выходного дня (рис.2). Даже в сравнении с каникулярными летними месяцами, когда родители продолжают работать, в краткосрочные выходные праздничные дни посещение данного туристического объекта более востребовано.

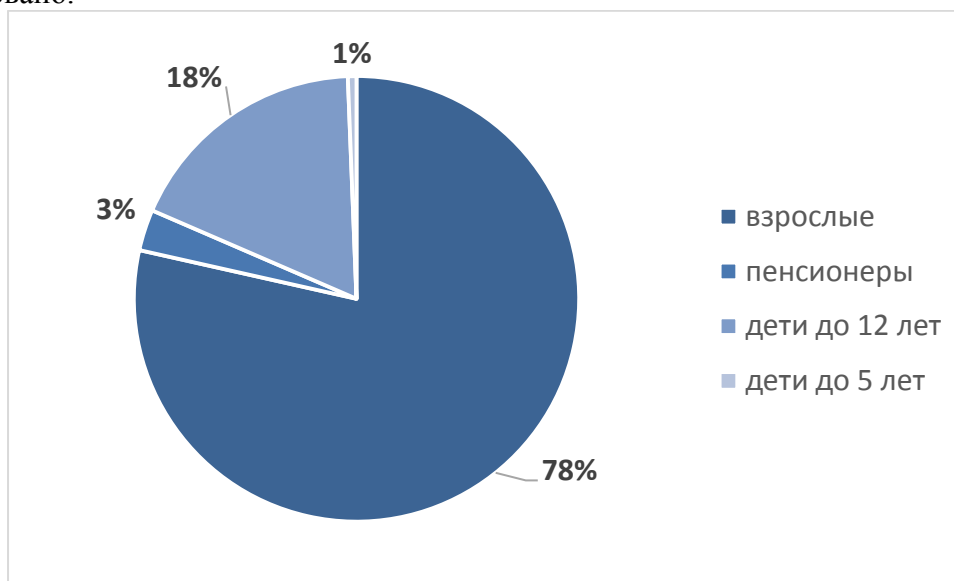


Рис.2. Соотношение возрастных категорий посетителей Аскынской пещеры, 2021 г.

Учитывая разные расчетные лимиты посещаемости пещеры по месяцам (теплый и холодный сезоны), при анализе показателей кроме абсолютных значений необходимо рассматривать и относительные от максимально допустимого (рис.3). В сравнении с графиком, представленным на рисунке 1, январь утрачивает лидирующие позиции и смещается только на пятое место, увеличивается разрыв между зимними и летними месяцами.

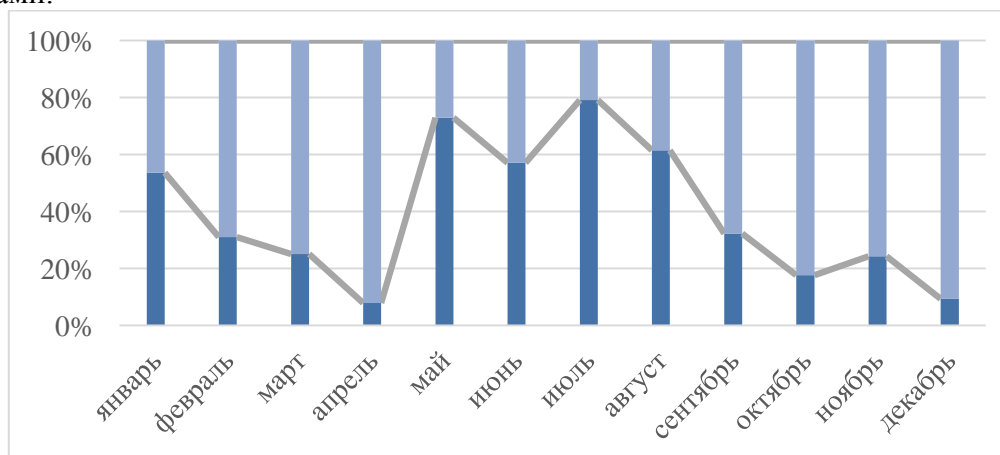


Рис.3. Годовая динамика доли посещаемости Аскынской ледяной пещеры от максимально допустимого расчетного значения, по месяцам (%)

Наиболее высокие значения посещаемости относительно установленного максимума в 2021 году были в июле (79%), мае (73%), августе (62%), июне (57%), январе (53%). В другие месяцы посещаемость не достигает и половины расчетной пропускной величины. Среднегодовая посещаемость составляет 39,3% от допустимого объема, отдельно для теплого периода – 44,1 %, для холодного – 29,8%. На сегодняшний день очень высок потенциал пропускной способности осенних и зимних месяцев. Регламентированный режим посещения требует от потенциальных посетителей предварительной записи на плановые экскурсии согласно установленному расписанию и размеру группы. Результаты посещаемости пещеры за 2021 год показывают, что при предварительном планировании посещения туристам можно рекомендовать выбирать в летние месяцы предпочтительнее июнь и август, планировать экскурсии, в том числе школьные в будние дни осенних и зимних месяцев.

С позиций туристской привлекательности Аскынская ледяная пещера, несомненно, на текущий период входит в тройку наиболее востребованных в Республике Башкортостан, наряду с пещерой Шульган-Таш, расположенной на территории одноименного заповедника (безусловное лидерство – более 60 тысяч посещений в 2021 году), и комплексом пещер Мурадымовского ущелья в пределах одноименного природного парка. Информационная доступность пещеры расширяется в том числе созданием и продвижением группы ВКонтакте https://vk.com/askinsk_excurs?from=quick_search, где размещен график экскурсий, предусмотрена возможность бронирования удобного времени посещения, ведется новостная лента событий об Аскынской пещере. Создан аккаунт в Инстаграм https://www.instagram.com/askinsk_excurs. Регулярно снимаются сюжеты об Аскынской пещере региональными телевизионными каналами. Осенью 2021 г. выпущен документальный фильм "Путешествие в ледниковый период" о посещении пещеры туристами с ограниченными возможностями здоровья, он доступен для свободного просмотра на Ютубе <https://youtu.be/iPb52HqLkgU>.

Процессу использования любой пещеры в качестве туристического объекта обязательно должен предшествовать этап комплексных научных исследований с целью оптимизации режима эксплуатации, при которых изменения пещерной среды будут сведены к минимуму. Однако подобные исследования должны продолжаться и после начала активной эксплуатации и роста посещаемости. Так, несмотря на постоянные низкие температуры воздуха, создание искусственного освещения в Аскынской пещере может обусловить развитие неспецифичной так называемой «ламповой флоры» – антропогенно-трансформированной фотоавтотрофной экосистемы, характерной для экскурсионных пещер с электрическим освещением, чего на территории Республики Башкортостан ранее не наблюдалось [1], но уже имеет место в Кунгурской ледяной пещере. Экологический мониторинг состояния Аскынской ледяной пещеры и ее окрестностей будет проводиться регулярно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдуллин Ш.Р., Миркин Б.М. Экосистемный анализ пещер Республики Башкортостан // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 2013. Т.18, №2. С.5-12.
2. Положение о памятниках природы в Республике Башкортостан (в ред. Постановлений Правительства Республики Башкортостан от 26.02.1999 г. № 48, от 27.08.2014 г. № 400, от 27.07.2018 г. № 354, от 07.12.2018 г. № 597, от 18.06.2019 г. № 359, от 29.12.2021 г. № 733).
3. Постановление Правительства РБ от 11.04.2018 г. № 163 «О внесении изменений в постановление Совета Министров БАССР от 17 августа 1965 года № 465 "Об охране памятников природы Башкирской АССР"»
4. Реестр особо охраняемых природных территорий республиканского значения. – Изд. 4-е, перераб. – Воронеж: ИП Коновалов И.С., 2020. – 404 с. [Электронный ресурс] / – Режим доступа: <https://ecology.bashkortostan.ru/documents/active/365975/>
5. Соколов Ю.В. Пещеры Республики Башкортостан и спелеотуризм // Вестник Академии наук Республики Башкортостан. 2009. Т.14, №4. С.80-83.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Уважаемые коллеги!

При подготовке статей в журнал
просим руководствоваться следующими правилами

Общие положения

Научный журнал «Вестник БГПУ им. М. Акмуллы» публикует статьи по следующим разделам:

- Достижения науки. Известные учёные. Хроника.
- Фундаментальные и прикладные исследования:
 - гуманитарные науки;
 - естественно-математические;
 - психолого-педагогические.
- Искусство и культура.
- Дискуссии и обсуждения.
- Книговедение.
- Из опыта работы экспериментальных площадок и лабораторий.
- Слово – молодым исследователям.

Основным требованием к публикуемому материалу является соответствие его высоким научным критериям (актуальность, научная новизна и другое).

Авторский материал может быть представлен как:

- обзор (до 16 стр.);
- оригинальная статья (до 8 стр.);
- краткое сообщение (до 2 стр.).

Работы сопровождаются **аннотацией и ключевыми словами**. К статье молодых исследователей (студентов, магистрантов, аспирантов) следует приложить заключение научного руководителя о возможности опубликования её в открытой печати.

Всем авторам необходимо предоставить персональные данные по предложенной форме:

Фамилия Имя Отчество	
Место учебы / работы	
Должность	
Учёная степень	
Почтовый адрес (домашний)	
Факультет, курс, специальность	
Тел.: рабочий / мобил., дом.	
E-mail	
Тема работы	
Рубрика для публикации	

Текст статьи с аннотацией и ключевыми словами, сведения об авторе должны быть представлены в редакцию отдельными файлами. Материалы отправляются по электронному адресу: vestnik.bspu@yandex.ru.

Рекомендуемая структура публикаций

В начале статьи в левом верхнем углу ставится индекс УДК. Далее на первой странице данные идут в следующей последовательности:

- Фамилия и инициалы, звание, должность, наименование организации, где выполнена работа (через запятую курсивом в правом верхнем углу)
- Полное название статьи (прописными буквами по центру)
- Аннотация на русском языке (содержит основные цели предмета исследования, главные результаты и выводы объемом не более 8 строк)
- Ключевые слова на русском языке (не более 10)
- Текст публикации
- Литература (прописными буквами по центру), оформленная в соответствии с требованиями (даны в конце Правил).

Требования к текстовой части статьи

Текст статьи предоставляется в редакцию в виде файла с названием, соответствующим фамилии первого автора статьи в формате .doc (текстовый редактор Microsoft Word 6.0 и выше), и должен отвечать нижеприведенным требованиям.

Компьютерную подготовку статей следует проводить посредством текстовых редакторов, использующих стандартный код ASCII (Multi-Edit, Norton-Edit, Lexicon), MS Word for Windows или (предпочтительно) любой из версий пакета TeX.

- Параметры страницы: формат – А4; ориентация – книжная; поля: верхнее – 2 см, нижнее – 2 см, левое – 3 см, правое – 1,5 см.
- Шрифт Times New Roman; размер шрифта – 12 pt; межстрочный интервал – 1; отступ (абзац) – 1,25.

Следует различать дефис (-) и тире (–). Дефис не отделяется пробелами, а перед тире и после ставится пробел.

Перед знаком пунктуации пробел не ставится.

Кавычки типа « » используются в русском тексте, в иностранном – “ ”.

Кавычки и скобки не отделяются пробелами от заключенных в них слов, например: (при 300 К).

Все сокращения должны быть расшифрованы.

Подписи к таблицам и схемам должны предшествовать последним. Подписи к рисункам располагаются под ними и должны содержать четкие пояснения, обозначения, номера кривых и диаграмм. На таблицы и рисунки должны быть ссылки в тексте, при этом не допускается дублирование информации таблиц, рисунков и схем в тексте. Рисунки и фотографии должны быть предельно четкими (по возможности цветными, но без потери смыслового наполнения при переводе их в черно-белый режим) и представлены в формате *.jpg, *.eps, *.tif, *.psd, *.psx. Желательно, чтобы рисунки и таблицы были как можно компактнее, но без потери качества. В таблице границы ячеек обозначаются только в «шапке». Каждому столбцу присваивается номер, который используется при переносе таблицы на следующую страницу. Перед началом следующей части в правом верхнем углу курсивом следует написать «Продолжение табл. ...» с указанием ее номера. Сложные схемы, рисунки, таблицы формулы желательно привести на отдельном листе. Не допускается создание макросов Microsoft Word для создания графиков и диаграмм.

Расстояние между строками формул должно быть не менее 1 см. Следует четко различать написание букв n , h и u ; g и q ; a и d ; U и V ; ξ и ζ ; v , θ и ν и т.д. Прописные и строчные буквы, различающиеся только своими размерами (C и c , K и k , S и s , O и o , Z и z и др.), подчеркиваются карандашом двумя чертами: прописные –снизу, строчные –сверху (

P, p; S, s). Латинские буквы подчеркиваются волнистой чертой снизу, греческие – красным цветом, полужирные символы – синим.

Индексы и показатели степени следует писать четко, ниже или выше строки, и отчеркивать дужкой (\frown – для нижних индексов и \smile – для верхних) карандашом. Цифра 0 (ноль), а также сокращения слов в индексах подчеркиваются прямой скобкой – $_$.

Употребление в формулах специальных, в частности, готических и русских букв, а также символов (например, \mathcal{L} , \mathcal{P} , \mathcal{A} , \mathcal{D} , \mathcal{M} , \mathcal{G} , \mathcal{F} , \mathcal{Z} , \mathcal{P} , \mathcal{R} , ∇ , \oplus , \exists и др.) следует особо отмечать на полях рукописи.

Нумерация математических формул приводится справа от формулы курсивом в круглых скобках. Для удобства форматирования следует использовать таблицы из двух столбцов, но без границ. В левом столбце приводится формула, в правом – номер формулы.

Ссылки на математические формулы приводятся в круглых скобках курсивом и сопровождаются определяющим словом. Например: ... согласно уравнению (2) ...

Ссылки на цитируемую литературу даются цифрами, заключенными в квадратные скобки, например [1]. В случае необходимости указания страницы ее номер приводится после номера ссылки через точку с запятой: [1; 171]. Транскрипцию фамилий и имен, встречающихся в ссылке, необходимо по возможности представлять на оригинальном языке (преднамеренно не русифицируя), либо приводить в скобках иноязычный вариант транскрипции фамилии.

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 в алфавитном порядке. Литературный источник в списке литературы указывается один раз (ему присваивается уникальный номер, который используется по всему тексту публикации).

Образцы оформления ссылок на литературу

1. **Монография одного автора:** Шакиров, А.В. Физико-географическое районирование Урала [Текст]: монография / А.В. Шакиров; УрО РАН, Институт степи. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 617 с.: ил. + Библиогр.: с. 591-605.
2. **Книга трёх авторов:** Педагогическая профориентация [Текст]: монография / Р.М. Асадуллин, Э.Ш. Хамитов, В.С. Хазиев. – Уфа: Изд-во БГПУ, 2012. – 187 с.
3. **Книга, имеющая более трёх авторов:** Экспериментальная площадка в школе: организация, деятельность, перспективы [Текст]: монография / Р.Х. Калимуллин, Л.М. Кашапова, Н.В. Миняева, Р.Р. Рамазанова. – Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2011. – 347с.
4. **Статья из сборника научных статей:** Михайличенко, Д.Г. Этнос философствования в трансформирующемся обществе / Д.Г. Михайличенко // Мозаика человеческого бытия [Текст]: сб. статей / отв. ред. В.С. Хазиев. – Уфа: Изд-во БГПУ, 2011. – С. 113-120.
5. **Статья в журнале:** Губанов, Н.И. Менталитет: сущность и функционирование в обществе / Н.И. Губанов, Н.Н. Губанов // Вопросы философии: научно-теоретический журнал. – 2013. – № 2. – С.22-32.
6. **Ссылка на автореферат диссертации:** Баринаева, Н.А. Формирование мониторинговых умений преподавателей учреждений начального профессионального образования [Текст]: автореф. дис. ... канд. пед. наук: 13.00.01 / Баринаева, Наталья Александровна. – Уфа, 2010. – 22 с.
7. **Ссылка на диссертацию:** Амирова, Л.А. Развитие профессиональной мобильности педагога в системе дополнительного образования [Текст]: дис. ... д-ра пед. наук: 13.00.08 / Амирова, Людмила Александровна. – Уфа, 2009. – 409 с.
8. **Ссылка на электронный ресурс (статья в Интернете):** Хуторской, А.В. Ключевые компетенции и образовательные стандарты [Электронный ресурс] / А.В. Хуторской // Доклад на отделении философии образования и теории педагогики РАО 23 апреля 2002. Центр «Эйдос». – Режим доступа: www.eidos.ru/news/compet.html

9. **Статья на английском языке:** Zapesotski, A.S. Children of the Era of Changes – Their Values and Choice / A.S. Zapesotski // Russian Education and Society. – 2007. – Vol. 49, N. 9. – P. 5-17.

10. **Книга (монография) на иностранном языке:** Wiederer, R. Die virtuelle Vernetzung des internationalen Rechtsextremismus / R. Wiederer. – Herbolzheim: Centaurus-Verl., 2007. – 460 p.

Статьи, оформленные с нарушением перечисленных выше правил, редакцией не рассматриваются.

**ВЕСТНИК
БАШКИРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПЕДАГОГИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
им. М. АКМУЛЛЫ**

**№1 (62) 2022
Специальный выпуск
Том1**

**Редакция не всегда разделяет мнение авторов.
Статьи публикуются в авторской редакции.**

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г.
Формат 60X84/16. Компьютерный набор.
Гарнитура Times.