

# Вестник<sup>16+</sup>

Башкирского государственного  
педагогического университета  
им. М. Акмуллы



Серия:  
Естественные науки

3 / 2024

16 +

# ВЕСТНИК



**БАШКИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ПЕДАГОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
ИМ. М. АКМУЛЛЫ**

**Научно-практический журнал**

**Серия:**

**Естественные науки**

**№ 3/ 2024**

**Адрес редакции и учредителя:**  
450077, РБ, г. Уфа,  
ул. Октябрьской революции, 3-а,  
корп. 3.

**Тел.:** 8 (347) 246-92-42  
**E-mail:** [vestnik.bspu@yandex.ru](mailto:vestnik.bspu@yandex.ru)  
© Редакция Вестника БГПУ  
им. М. Акмуллы.  
© Муратов И.М., обложка, 2024.  
Издается с 2000 года.  
Журнал зарегистрирован  
Федеральной службой по надзору в  
сфере связи, информационных  
технологий и массовых  
коммуникаций. Рег. №: ПИ №ФС77-  
87973 от 30 июля 2024 г.

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

- Саттаров Венер Нуруллович** главный редактор, д-р биол. наук, профессор, и.о. зав. кафедрой экологии, географии и природопользования ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Аюбов Ильгар Гаджи оглу** д-р хим. наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамадалиева Министерства науки и образования (г. Баку, Азербайджан).
- Воробьева Светлана Леонидовна** д-р с.-х. наук, проректор по образовательной деятельности и молодежной политике, профессор кафедры кормления и разведения сельскохозяйственных животных ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный аграрный университет» (г. Ижевск, Россия).
- Джафаров Иса Ага оглу** канд. хим. наук, доцент кафедры «Аналитическая и органическая химия» Азербайджанского государственного педагогического университета (г. Баку, Азербайджан).
- Земскова Наталья Евгеньевна** д-р биол. наук, зав. кафедрой «Зоотехния» ФГБОУ ВО «Самарский государственный аграрный университет» (г. Кинель, п.г.т. Усть-Кинельский, Россия).
- Измаилов Рамиль Наильевич** канд. ф.-м. наук, доцент, зав. кафедрой физики и нанотехнологий ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Ильясов Рустем Абузарович** д-р биол. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории нейробиологии развития ФГБУН Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН (г. Москва, Россия).
- Маликов Рамиль Фарукович** д-р ф.-м. наук, профессор, руководитель научно-исследовательской лаборатории «Системный анализ и математическое моделирование» ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу оглу** д-р хим. наук, профессор, зав. лаборатории «Изучение антимикробных реагентов и биоповреждений» Института нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамадалиева Министерства науки и образования (г. Баку, Азербайджан).

- Маннапов  
Альфир  
Габдуллович** д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой аквакультуры и пчеловодства ФГБОУ ВО «РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева» (г. Москва, Россия).
- Морева  
Лариса  
Яковлевна** д-р биол. наук, профессор кафедры зоологии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар, Россия).
- Насретдинова  
Римма  
Наилевна** канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии и химической экологии, зам. директора института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях по учебной работе ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (г. Уфа, Россия).
- Седых  
Татьяна  
Александровна** д-р биол. наук, зав. кафедрой генетики и химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Семенов  
Владимир  
Григорьевич** д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой морфологии, акушерства и терапии ФГБОУ ВО «Чувашский государственный аграрный университет» (г. Чебоксары, Россия).
- Суханова  
Наталья  
Викторовна** д-р биол. наук, зав. кафедрой биоэкологии и биологического образования ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Улугов  
Одилджон  
Пардаалиевич** канд. с.-х. наук, зав. кафедрой естествознания ОУ «Таджикский государственный финансово-экономический университет» (г. Душанбе, Таджикистан).
- Юлдашбаев  
Юсупжан  
Артыкович** д-р с.-х. наук, профессор, академик РАН, ФГБОУ ВО «РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева» (г. Москва, Россия).
- Юсупов  
Азат  
Равилевич** канд. ф.-м. наук, директор института физики, математики, цифровых и нанотехнологий ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).

## СОДЕРЖАНИЕ

### БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Ильясов Р.А., Саттаров В.Н., Ильясова А.Ю., Давыдова Е.Д.,  
Богуславский Д.В., Саттарова А.В.* 7  
ВКЛАД АКАДЕМИКА Б.Л. АСТАУРОВА В ИЗУЧЕНИЕ  
ВОМВУХ MORI И APIS MELLIFERA

### ОБРАЗОВАНИЕ И ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Нафикова А.Р., Нафиков В.Р., Хазипова Э.И.* 28  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ VR-ПРИЛОЖЕНИЙ В УЧЕБНОМ  
ПРОЦЕССЕ

### ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Аббасов В.М., Гасанов Э.К., Махмудова Л.А., Набиев Э.* 36  
ИССЛЕДОВАНИЕ АМИДОАМИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ  
НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРНЫХ  
КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК К  
ДИЗЕЛЬНОМУ ДИСТИЛЛЯТУ

- Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р.* 47  
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ  
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ  
ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

- Гасанова Г.Д., Расулов Ч.К., Гейдарли Г.З.* 59  
АЦИЛИРОВАНИЕ КРЕЗОЛОВ

- Гейдарли Г.З.* 72  
АЦИЛИРОВАНИЕ НАФТОЛОВ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

- Джафарова Н.А.* 79  
ПРИМЕНЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
РЕАКЦИЯХ АЦЕТАЛИЗАЦИИ (КЕТАЛИЗАЦИИ)

- Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р.* 90  
ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА В КАЧЕСТВЕ  
ДОБАВОК К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

- Нагиева М.В., Расулов Ч.К., Рустамов С.Т.* 101  
СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

<i>Расулов Ч.К., Гейдарли Г.З.</i> ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ АНИЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	113
<i>Рустамов С.Т.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	132
<b>ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ</b>	
<i>Общие положения</i>	143
<i>Рекомендуемая структура публикаций</i>	144
<i>Требования к текстовой части статьи</i>	152
<i>Образцы оформления ссылок на литературу</i>	154

## БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Обзорная статья

УДК 612.613.2: 575.224.234.2

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-7-27

### ВКЛАД АКАДЕМИКА Б.Л. АСТАУРОВА В ИЗУЧЕНИЕ *BOMBYX MORI* И *APIS MELLIFERA*

*Рустем Абузарович Ильясов<sup>1</sup>, Венер Нуруллоевич Саттаров<sup>2</sup>, Алла Юрьевна Ильясова<sup>3</sup>, Елизавета Денисовна Давыдова<sup>4</sup>, Дмитрий Викторович Богуславский<sup>5</sup>, Амиля Венеровна Саттарова<sup>6</sup>*

<sup>1, 3, 4, 5</sup>Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2, 6</sup>Башкирский государственный педагогический университет  
им. М. Акмуллы, Уфа, Россия

<sup>1</sup>*apismell@hotmail.com*

<sup>2</sup>*wener5791@yandex.ru*

<sup>3</sup>*ilyasova\_ay@idbras.ru*

<sup>4</sup>*elizaveta.dav@yandex.ru*

<sup>5</sup>*boguslavsky@rambler.ru*

<sup>6</sup>*amilywener@gmail.com*

**Аннотация.** Медоносная пчела (*Apis mellifera*) и тутовый шелкопряд (*Bombyx mori*) – это не только важные сельскохозяйственные объекты, но и ценные модельные организмы для биомедицинских и генетических исследований. Они обладают уникальными особенностями, которые позволяют изучать разнообразные биологические процессы, такие как партеногенез и полиплоидия, что способствует развитию новых технологий в области генетики и селекции. Работы академика Б.Л. Астаурова по созданию фертильных тетраплоидных линий шелкопряда с использованием искусственного партеногенеза заложили фундамент для дальнейших исследований в области генетики насекомых, открыв новые горизонты для промышленного производства шелка. Современные исследования, такие как работы Benjamin Oldroyd, подтверждают возможность применения методов партеногенеза и полиплоидии у пчел для

создания устойчивых пород, увеличения продуктивности и защиты от болезней. Согласно закону гомологических рядов Вавилова, формы наследственной изменчивости могут возникать у близкородственных видов, что расширяет перспективы для дальнейшего использования партеногенеза и полиплоидии у подвидов пчел. Это явление может иметь большое значение для селекционных программ, направленных на повышение эффективности пчеловодной отрасли, что особенно важно в условиях массовой гибридизации. Внедрение методов искусственной активации яйцеклеток для партеногенеза (телетокия, аррентокия), разработанных на основе подходов Б.Л. Астаурова, может существенно повысить устойчивость популяций тутового шелкопряда и медоносной пчелы, что будет способствовать развитию устойчивости сельского хозяйства, молекулярно-генетической селекции и сохранению биоразнообразия.

**Ключевые слова:** медоносная пчела, тутовый шелкопряд, Б.Л. Астауров, партеногенез, полиплоидия.

**Для цитирования:** Ильясов Р.А., Саттаров В.Н., Ильясова А.Ю., Давыдова Е.Д., Богуславский Д.В., Саттарова А.В. Вклад академика Б.Л. Астаурова в изучение *Bombyx mori* и *Apis mellifera* // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 7-27.

**Благодарности:** исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 24-16-00179.

## BIOLOGICAL SCIENCES

Review article

### CONTRIBUTION TO ACADEMICIAN B.L. ASTAUROVA IN THE STUDY OF *BOMBYX MORI* AND *APIS MELLIFERA* /

*Rustem Abuzarovich Ilyasov*<sup>1</sup>, *Vener Nurullovich Sattarov*<sup>2</sup>, *Alla Yurievna Ilyasova*<sup>3</sup>, *Elizaveta Denisovna Davydova*<sup>4</sup>, *Dmitry Viktorovich Boguslavsky*<sup>5</sup>, *Amilya Venerovna Sattarova*<sup>6</sup>

<sup>1, 3, 4, 5</sup>*Koltsov Institute of Developmental Biology RAS, Moscow, Russia*

<sup>2, 6</sup>*Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia*

<sup>1</sup>*apismell@hotmail.com*

<sup>2</sup>*wener5791@yandex.ru*

<sup>3</sup>*ilyasova\_ay@idbras.ru*

<sup>4</sup>*elizaveta.dav@yandex.ru*

<sup>5</sup>*boguslavsky@rambler.ru*

<sup>6</sup>*amilywener@gmail.com*

**Abstract.** The honey bee (*Apis mellifera*) and the silkworm (*Bombyx mori*) are not only important agricultural objects, but also valuable model organisms for biomedical and genetic research. They have unique features that allow studying various biological processes, such as parthenogenesis and polyploidy, which contributes to the development of new technologies in the field of genetics and selection. The work of Academician B.L. Astaurov on the creation of fertile tetraploid silkworm lines using artificial parthenogenesis laid the foundation for further research in the field of insect genetics, opening up new horizons for industrial silk production. Modern research, such as the work of Benjamin Oldroyd, confirms the possibility of using parthenogenesis and polyploidy methods in bees to create resistant breeds, increase productivity and protect against diseases. According to Vavilov's law of homologous series, forms of hereditary variability can arise in closely related species, which expands the prospects for further use of parthenogenesis and polyploidy in bee subspecies. This phenomenon can be of great importance for breeding programs aimed at increasing the efficiency of the beekeeping industry, which is especially important in the conditions of mass hybridization. The introduction of methods of artificial activation of eggs for parthenogenesis (teletoky, arrhenotoky), developed on the basis of B.L. Astaurov's approaches, can significantly increase the stability of silkworm and honeybee populations, which will contribute to the development of agricultural sustainability, molecular genetic selection and the conservation of biodiversity.

**Keywords:** honey bee, silkworm, B.L. Astaurov, parthenogenesis, polyploidy.

**For citing:** Ilyasov R.A., Sattarov V.N., Ilyasova A.Yu., Davydova E.D., Boguslavskiy D.V., Sattarova A.V. Contribution to Academician B.L. Astaurova in the study of *Bombyx mori* and *Apis mellifera* // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 2: 7-27.

**Acknowledgments:** the research was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation, project number 24-16-00179.

Выдающиеся академики своего времени С.Г. Инге-Вечтомов и Н.П. Бочков в своих работах отмечали, что в биографии Бориса Львовича Астаурова (14.10.1904 – 21.06.1974 гг.) нашли свои отражения разные периоды истории отечественной генетики (рис. 1). Он внес большой вклад в утверждение генетики в России, как на этапе формирования отечественных генетических школ, так и в годы лысенковщины, когда приходилось отстаивать интересы науки. В 1930-1935 гг. Б.Л. Астауров работал в Среднеазиатском научно-исследовательском институте шелководства и шелководения (г. Ташкент). Здесь он начал свои классические исследования по

генетике тутового шелкопряда. Необходимость решения ряда практических проблем шелководства подтолкнула его к разработке фундаментальных проблем генетики, в частности, отмечалось, что исследование механизмов партеногенеза у пчел, возможно, позволит получать инбредные линии для закрепления эффекта гетерозиса с целью повышения продуктивности пчелосемей.



Рис. 1. Борис Львович Астауров – советский биолог, цитогенетик, эмбриолог-экспериментатор, академик АН СССР

Тутовый шелкопряд (*Bombyx mori*) и медоносная пчела (*Apis mellifera*) – единственные одомашненные насекомые с полностью просеквенированными и аннотированными геномами [1]. Кроме хозяйственно-полезного значения они являются модельными организмами в биомедицине, играющими ключевую роль в исследованиях биологических процессов и механизмов [2]. Несмотря на то, что медоносная пчела и тутовый шелкопряд различаются по своей биологии и физиологии, их применение в молекулярно-генетических и биологических исследованиях дополняет друг друга. Медоносная пчела предоставляет уникальные данные о социальном поведении и экосистемах, тогда как тутовый шелкопряд служит определенным инструментом в биотехнологии [3].

Медоносные пчелы известны своей высокой организованностью и социальным поведением. У них сложные семьи, состоящие из зависимых друг от друга каст рабочих особей, трутней и матки [4]. Исследования социальной организации пчел показывают, что их сложные системы коммуникации и координации могут служить моделью для понимания человеческой общности. Они демонстрируют широкий спектр социальной организации, используют сложные сигнальные системы для координации задач и обладают динамичными генетическими механизмами, поддерживающие их социальное поведение. Кроме того, пчелы, действуя как эффективные опылители, играют ключевую роль в формировании состава и структуры биогеоценозов [4]. Разнообразие природных и антропогенных экосистем и урожайность большинства энтомофильных растений зависит от пчел: являются опылителями более 75% видов растений. В этой связи, относительно небольшие количественные изменения в популяциях пчел могут вызвать значительные изменения в экосистемах, способствующие сокращению численности многих видов растений и животных. В долгосрочной перспективе исследование функциональных и биологических особенностей медоносных пчел неопределимо для поддержания общего здоровья экосистем и продовольственной безопасности.

Тутовый шелкопряд — один из самых изученных модельных организмов, особенно в области генетики и биотехнологии [5]. Этот вид, использующийся в производстве шелка на протяжении тысячелетий, прекрасно подходит для генетических исследований из-за своей простоты в разведении и наличия обширной базы данных по их геному [6, 7]. Исследования на тутовом шелкопряде помогли человеку понять молекулярные механизмы онтогенеза, эмбриогенеза, репродукции, метаболизма и иммунного ответа [8]. Генетические манипуляции с шелкопрядом позволили создать фертильных полиплоидных особей, характеризующихся повышенными адаптивными и хозяйственно-полезными признаками, а также генетически модифицированные линии, которые могут быть использованы для исследования функций генов и производства белков, что положительно повлияет на различные отрасли человеческой деятельности.

### **Естественный и искусственный партеногенез у тутового шелкопряда и медоносной пчелы**

Партеногенез представляет собой особую форму полового размножения, при которой женские половые клетки – яйцеклетки – развиваются в полноценный организм без участия мужских гамет, т.е. без оплодотворения. Организмы, появившиеся в результате такого размножения, называются партеноклонами. Хотя при партеногенезе не происходит слияния гамет разных полов, этот процесс всё же

относится к половому размножению, поскольку формирование нового организма начинается с яйцеклетки [6]. Считается, что партеногенез развился как одна из адаптаций в процессе эволюции раздельнополых форм организмов [5].

Способность к партеногенезу выявлена у самых различных групп организмов, включая плоских червей, моллюсков, трематод, нематод, тихоходок и онихофор. Среди членистоногих партеногенез распространён у пауков, ракообразных и многих видов насекомых: тли, тараканы, пчёлы, муравьи и термиты. Исключение составляют стрекозы, уховёртки, сетчатокрылые и блохи [9, 10]. Партеногенез может быть естественным и искусственным, в зависимости от того, происходит в природе или вызывается искусственными методами, у *Apis mellifera* и *Bombux mori* наблюдаются обе формы партеногенеза. В естественных условиях у пчел встречается в форме аррентокии, когда неоплодотворённые яйца развиваются в трутней. В искусственных условиях партеногенез можно инициировать с использованием температуры или химических агентов, что позволяет получить партеногенетически развивающихся самок (телитокия) [5].

Различают несколько типов партеногенеза, в зависимости от механизма, с помощью которого осуществляется развитие яйцеклетки. У большинства организмов, способных к партеногенезу, мейоз завершается через аутомиксис, при котором происходит слияние гамет одной и той же особи. Это явление также называют мейотическим партеногенезом. В процессе аутомиксиса после мейоза две гаплоидные клетки, получившиеся от одной и той же яйцеклетки, сливаются, восстанавливая диплоидный набор хромосом [5].

Другой тип партеногенеза – амейотический – характеризуется отсутствием мейоза. В этом случае яйцеклетки сохраняют полный диплоидный набор хромосом материнской линии. Амейотический партеногенез встречается значительно реже, но представляет собой важный эволюционный механизм, позволяющий организму поддерживать стабильность генетического материала, передаваемого следующим поколениям [11].

Изучение партеногенеза имеет огромное значение, как для фундаментальных, так и прикладных исследований. Возможность искусственной индукции партеногенеза у тутового шелкопряда и медоносной пчелы, позволила учёным разработать новые методы генной инженерии и селекции. В частности, партеногенетическое размножение используется для создания трансгенных линий насекомых. Например, клональные трансгенные шелкопряды широко применяются для изучения функций генов и производства рекомбинантных белков [6]. Классификация партеногенетического размножения представлена в таблице 1.

Таблица 1.

Классификация разновидностей и форм партеногенетического размножения

<b>Разновидность</b>	<b>Форма</b>	<b>Описание</b>
<b>По способу размножения</b>	Естественный	Нормальный способ размножения у некоторых организмов в природе
	Искусственный	Вызывается экспериментальным воздействием на неоплодотворённую яйцеклетку, которая обычно требует оплодотворения
<b>По полноте протекания</b>	Рудиментарный	Неоплодотворённые яйцеклетки начинают делиться, но развитие останавливается на ранних стадиях.
	Акцидентальный	Лишь некоторые яйцеклетки продолжают развиваться до конечных стадий случайным образом
	Полный	Яйцеклетка полностью развивается до формирования взрослого организма
<b>По способу восстановления диплоидности</b>	Амейотический	Яйцеклетки не проходят мейоз и остаются диплоидными, что является формой клонального размножения
	Мейотический	Яйцеклетки проходят мейоз, становясь гаплоидными. Либо из гаплоидной яйцеклетки развивается новый организм, либо диплоидность восстанавливается, через эндомитоз или слияние с полярным тельцем
<b>По наличию других форм размножения</b>	Облигатный	Партеногенез является единственным способом размножения
	Циклический	Партеногенез чередуется с другими способами размножения в жизненном цикле
	Факультативный	Партеногенез встречается как исключение или резервный способ размножения у организмов, обычно размножающихся половым путём

<b>По форми- ванию пола потомства</b>	Аррентокия	Способ партеногенетического размножения насекомых, при котором из неоплодотворённых яиц путём партеногенеза развиваются только самцы
	Телитокия	Способ партеногенетического размножения насекомых, при котором из неоплодотворённых яиц путём партеногенеза развиваются только самки
	Амфитокия	Формирование мужских и женских особей без оплодотворения, иногда встречается у паразитических перепончатокрылых, как отклонение от размножения по типу аррентокии или телитокии

В 1845 г. польский ученый Ян Держон впервые описал явление аррентокии у *Apis mellifera*. Он смог объяснить механизмы возникновения рабочих пчел и трутней от одной матки при различных условиях оплодотворения и отсутствия такового. Держон также объяснил процесс оплодотворения яиц во время их откладки в соты и причины появления пчел-трутенок [12]. Он установил, что матки и рабочие пчелы развиваются из оплодотворенных яиц, а дальнейшее развитие определяется периодом кормления личинок маточным молочком.

Важным достижением в изучении партеногенеза стало открытие в 1891 г. А.А. Тихомирова, который экспериментировал с различными кислотами, щелочами, электрическими стимулами и горячей водой для индукции партеногенетического развития яиц *Bombyx mori*. Он добился успешной активации неоплодотворенных яиц, что позволило вывести партеногенетические линии шелкопряда, способные к андрогенетическому развитию до половой зрелости [2]. А.А. Тихомиров впервые обнаружил, что воздействие горячей водой на яйца шелкопряда инициирует начальные стадии развития личинок, которые, несмотря на отсутствие оплодотворения, оказались жизнеспособными самками. Это открытие стало отправной точкой для исследований индуцированного партеногенеза у шелкопряда и других насекомых, особенно в условиях лабораторных экспериментов [2].

Современные исследования показали, что термоиндукция партеногенеза является одним из наиболее эффективных методов. Например, исследования Greiss et al. [13] на восьми

партеногенетических линиях шелкопряда продемонстрировали, что термоиндукция обеспечивает уровень успешности партеногенеза в пределах 77-89% по сравнению с другими методами [13]. Исследования по искусственной индукции партеногенеза у шелкопряда продолжились в 1925 г. благодаря работам японского ученого Хироси Сато [14]. Он использовал 10% раствор HCl, нагретый до 40-43°C, для обработки неоплодотворенных яиц шелкопряда в течение 4-6 минут. Сато обнаружил, что воздействие кислоты стимулирует два деления в неоплодотворённых яйцеклетках, что приводит к образованию женского пронуклеуса, аналогичного тому, что формируется при нормальном оплодотворении [14, 15]. Еще один важный вклад в исследования партеногенеза у шелкопряда сделал Э. Кавагути. Он применял погружение яиц в 15% раствор HCl на 5 минут, что приводило к партеногенетическому развитию неоплодотворённых яиц. Данные эксперименты показали возможность использования химических агентов для индукции партеногенеза, что открыло двери к дальнейшим исследованиям в этой области [16].

В 1940 г. выдающийся советский ученый Б.Л. Астауров впервые описал естественный женский партеногенез (телитокию) у *Bombux mori*. Телитокия представляла собой редкий вид партеногенеза, при котором из неоплодотворённых яиц развивались исключительно самки. Частота этого явления была чрезвычайно низкой, менее 0,1%, что сделало его крайне трудным для изучения. Тем не менее, Б.Л. Астауров начал серию экспериментов, направленных на выявление факторов, способных контролировать и увеличивать частоту партеногенеза. Его работы привели к созданию метода искусственной индукции партеногенеза, позволяющей получать жизнеспособные личинки с высокой эффективностью – до 82%. Данный метод включал извлечение яиц из яичников самки, их промывание и обработка теплой водой (46°C в течение 18 мин), после чего яйца охлаждали. Успешность партеногенеза зависела от таких факторов, как возраст бабочек, условия хранения яиц и время, прошедшее между извлечением яиц и их термической обработкой [3].

Елена Терская и В.А. Струнников внесли большой вклад в развитие методов индукции партеногенеза, предложив в 1975 г. метод охлаждения яиц шелкопряда до – 11°C на 30 минут. Данный метод способствовал развитию гомозиготных самцов за счет активации мейотического партеногенеза. Их исследования показали, что под воздействием холода деления в яйцах протекали синхронно, но медленнее, чем обычно. Примерно через пять часов после начала обработки образовывался пронуклеус, а полярные тельца дегенерировали, что завершало процесс формирования гаплоидного ядра. Через восемь часов после активации клетки бластомеров делились еще один или два раза и затем сливались попарно [7]. В

1983 г. В.А. Струнников опубликовал метод термоиндукции партеногенеза, заключающийся в термическом разрушении мейотических веретен в первом редукционном делении яйцеклеток шелкопряда [8, 17].

В 2013 г. индийский ученый Р. Сингх с коллегами вывел несколько новых партеногенетических линий шелкопряда, используя метод термоиндукции. Эти новые линии включали как бивольтинные породы (DNB1, DNB6, DNB7), дающие два поколения в год, так и поливольтинные породы (AGL3, AGL5), которые продемонстрировали улучшенные характеристики, такие как повышенная выживаемость и качество коконов. Этот успех показал, что партеногенез можно использовать не только в научных целях, но и в практических селекционных программах для улучшения производственных характеристик шелкопряда. У медоносных пчел естественный партеногенез обусловлен множеством факторов, которые могут активировать яйцеклетки. Среди них выделяют как физические, так и химические воздействия, такие как температурные колебания, наличие углекислого газа и действие феромонов, продуцируемых маткой. Было установлено, что оптимальная температура для развития пчел на стадии куколки варьируется в пределах от 33 до 36 °С, при этом наиболее точное значение составляет  $34,5 \pm 1,5$  °С [18, 19, 20]. Напротив, температуры в 32 °С и 37 °С оказывают негативное воздействие на развитие пчел, что может привести к цитологическим и генетическим изменениям, включая аномалии в клеточном делении. Важным показателем, связанным с развитием пчел, является качество их танцевальных движений, которые были нарушены у пчел, выращенных при экстремальных температурах, тогда как пчелы, развивавшиеся при 34,5°С или 36 °С, не проявляли таких отклонений [21].

Кроме того, температура в пчелином гнезде может оказывать значительное влияние на функционирование и физиологическое состояние мозга рабочих пчел. Например, у особей, выращенных при температуре 34,5°С, наблюдалось наибольшее число микрогломерул в грибовидных телах мозга, тогда как у выращенных при 32 °С и 37 °С, это число было ниже [22]. Эти данные свидетельствуют о критической важности температуры и продолжительности ее воздействия на пчел в стадии куколки. Контролируемое воздействие на эту стадию развития может стать эффективным инструментом для создания партеногенетических и полиплоидных линий путем влияния на стадии яйца и эмбриогенеза.

Механизмы естественного партеногенеза у пчел включают два основных процесса: телитокию и аренотокию [10]. Телитокия, характерная для капских пчел (*Apis mellifera capensis*), представляет собой форму партеногенеза, при которой неоплодотворенные яйца

развиваются в самок. В то же время аренотокция позволяет рабочим пчелам воспроизводить мужских особей без участия матки. Эти процессы оказывают существенное влияние на устойчивость популяций капских пчел даже при отсутствии матки [11]. Примечательно, что протеобактерия *Wolbachia* может играть важную роль в телитокии, так как она индуцирует партеногенез у более 40 видов перепончатокрылых [23 – 28].

Телитокция встречается с низкой частотой у некоторых европейских подвидов медоносной пчелы, в том числе у анатомических и физиологических пчел-трутовок [24], но является нормой для капских пчел подвида *Apis mellifera capensis* [24]. В семьях капских пчел, где присутствует матка, рабочие особи не производят потомства. Однако в случае утраты матки рабочие начинают откладывать неоплодотворенные яйца, которые развиваются в самок и могут быть выведены как рабочие особи или даже как новые матки [24]. Важно отметить, что цитологический анализ рабочих особей *A. m. capensis* с телитокией, показал, что диплоидизация неоплодотворенных яиц осуществляется через процесс центрального слияния, когда два из четырех продуктов мейоза, расположенные в центральной части, сливаются, а терминальные ядра дегенерируют [25].

Современные научные группы продолжают изучение партеногенеза у пчел. Например, работа Б. Олдройда с коллегами [11] продемонстрировала, что кратковременное воздействие углекислого газа на маток и рабочих капских пчел может индуцировать партеногенез, что, в свою очередь, приводит к появлению триплоидных и тетраплоидных линий при межлинейных скрещиваниях [11]. Совсем недавно Аумер с коллегами [27] провел всестороннее исследование генетических механизмов, ответственных за телитокцию у пчел подвида *Apis mellifera capensis*. Они внесли важные коррективы в понимание этой формы размножения. Ранее предполагалось, что телитокция контролируется рецессивным локусом на 13-й хромосоме. Однако позже было доказано, что этот результат представлял собой ложноположительный сигнал, связанный с недостатками используемых методов. Важно отметить, что, хотя ген *gimini*, найденный на 13-й хромосоме, играет роль в репродуктивной регуляции, он не является основным в механизме телитокции [27]. Аумер с коллегами показали, что телитокция у капских пчел регулируется единственным локусом, и что аллель телитокции (ThTh) доминантен. Этот аллель действует в сочетании с аллелем арренотокции (Thar), который играет роль «спасательного» аллеля и подвержен сильному отбору в популяции *A. m. capensis*. Интересно, что взаимодействие этих аллелей приводит к появлению рабочих особей с телитокией, тогда как другие комбинации аллелей вызывают либо стерильность, либо арренотокцию. В ходе исследования было

обнаружено, что гены, такие как *Ethr* и *mysC*, могут быть связаны с телитокией и способствовать проявлению признаков, свойственных пчелиной матке у рабочих особей [28].

Таким образом, партеногенез у пчел и шелкопряда является сложным процессом, регулируемым рядом факторов, включая генетические и эпигенетические механизмы. Современные исследования продолжают открывать новые аспекты этой области, что дает перспективы для будущей селекционной работы и управления популяциями и линиями [11].

### **Полиплоидия у тутового шелкопряда и медоносной пчелы**

Одним из выдающихся достижений Б.Л. Астаурова стало успешное получение и поддержание фертильных полиплоидных клонов шелкопряда на основе метода искусственного партеногенеза. Полиплоидные организмы представляют собой формы, в которых хромосомный набор превышает обычное диплоидное число, встречающееся у большинства двуполых видов. Этот подход позволил исследовать новые возможности для генетической селекции и разведения шелкопряда, а также способствовал глубокому пониманию механизмов полиплоидности и партеногенеза у насекомых. В частности, создание тетраплоидных особей, способных к самостоятельному размножению, стало важным научным прорывом, который вдохновил последующие поколения ученых на дальнейшие эксперименты в области цитогенетики и селекции [3, 20].

На начальном этапе своих исследований Б.Л. Астауров сосредоточился на получении фертильных партеногенетических самок через термическую обработку яиц. Важно отметить, что самки, полученные таким образом, обладали низкой плодовитостью. Однако благодаря тщательно организованной селекции и отбору особей с высокой склонностью к партеногенезу удалось достичь улучшенных результатов. Он выявил интересную закономерность: яйца гибридных самок шелкопряда имели более высокий процент успешного развития партеногенетических клонов по сравнению с негибридными особями. Эти наблюдения способствовали дальнейшему развитию его исследований, направленных на создание партеногенетических линий с повышенной плодовитостью [3].

На основе межрасовых и межвидовых скрещиваний, Б.Л. Астауров смог вывести клоны шелкопряда с увеличенной склонностью к партеногенезу. Этот результат был подтвержден на практике, что позволило заложить основы для экспериментов по созданию и поддержанию полиплоидных линий. Его исследования привели к важным открытиям относительно закономерностей репликации хромосом у шелкопряда. В частности, он обнаружил, что некоторые партеногенетические самки откладывали два типа яиц — обычные и увеличенные, из которых 25% были тетраплоидными.

Последние содержали как диплоидные, так и тетраплоидные клетки. Эти данные свидетельствуют о том, что увеличение числа хромосом происходило за счет репликации без последующего клеточного деления, что стало основой для получения полиплоидных линий [3].

Исследования в области полиплоидии шелкопряда также включали работу с триплоидными и тетраплоидными особями. Важно отметить, что триплоидные самцы часто оказывались стерильными, что характерно для многих видов с двуполом размножением. Несмотря на это, Б.Л. Астауров смог поддерживать триплоидные клоны на протяжении длительного времени, используя их в качестве базы для создания тетраплоидных бабочек, которые уже были способны к воспроизводству. Получение жизнеспособных тетраплоидных особей, обладающих нормальной фертильностью, стало важным достижением. В частности, были созданы поколения, в которых наблюдалось соотношение полов 1:1, что обеспечивало стабильное размножение и поддержание популяции [3].

Помимо этого, Борис Львович использовал метод амфидиплоидии, предложенный Г.Д. Карпеченко в 1927 г. Этот метод основывался на слиянии хромосом различных видов и способствовал созданию полиплоидных гибридов. Астауров Б.Л. провел успешное скрещивание домашнего шелкопряда (*Bombyx mori*) с его диким родственником (*Bombyx mandarina*). Полученные диплоидные гибриды оказались плодовитыми, что стало важным этапом в исследованиях по созданию аллотетраплоидных особей. Это позволило перейти к последующим экспериментам с попеременными поколениями партеногенетических и бисексуальных особей. Скрещивание тетраплоидных самок *Bombyx mori* с диплоидными самцами *Bombyx mandarina* привело к созданию аллотетраплоидных особей, часть из которых оказалась плодовитыми. Эти достижения в области межвидовой гибридизации открыли новые перспективы для селекционной работы и развития методов генетического контроля размножений. Исследования Б.Л. Астаурова в области полиплоидии и партеногенеза оказали значительное влияние на современную науку, особенно в контексте исследований насекомых и их генетических механизмов [3].

Современные работы в области партеногенеза пчел продолжают развивать идеи Б.Л. Астаурова. Так, исследование Б. Олдройда с коллегами, проведенное в Австралии, продемонстрировало, что воздействие углекислого газа на маток капских пчел *Apis mellifera capensis* приводит к партеногенезу ведущий к образованию жизнеспособных триплоидных и тетраплоидных особей. Данный механизм может быть использован в практике пчеловодства для чистопородного воспроизводства и селекции, а также для создания

устойчивых популяций, не требующих наличия матки для размножения [11].

Исследование Олдройда с коллегами было сосредоточено на изучении механизмов репродукции и полиплоидности у *A. m. capensis* и *A. m. scutellata*, которые подвергались искусственному осеменению и анестезии углекислым газом (CO<sub>2</sub>). Матки *A. m. capensis* были осеменены спермой трутней своего подвида и *A. m. scutellata*. Проведенные работы привели к успешному получению фертильных триплоидных особей, что открывает новые возможности для селекции пчел. Значительная часть потомства, полученного в ходе экспериментов, оказалась триплоидной. Данный результат был достигнут за счет слияния двух материнских пронуклеусов, что приводило к образованию диплоидного ядра, которое затем оплодотворялось. Полученные триплоидные рабочие особи и матки продемонстрировали высокую жизнеспособность, что подчеркивает пластичность гаплодиплоидной системы пчел. При этом было обнаружено, что триплоидные яйца, возникающие в результате оплодотворения, часто были жизнеспособными и могли развиваться в тетраплоидные особи [11]. Кроме того, исследование показало, что воздействие CO<sub>2</sub> на маток *A. m. capensis* может способствовать возникновению триплоидных и тетраплоидных особей, что в естественных условиях не наблюдается. Эти результаты подтверждают, что полиплоидия может быть искусственно индуцирована путем комбинации процессов телитоккии и воздействия углекислого газа.

Высокая концентрация углекислого газа и понижение температуры в клубе зимующих пчел северных подвидов возможно способны оказывать влияние на репродуктивные механизмы, как пчелиных маток, так и рабочих особей. Нередко после зимнего периода пчелиные матки становятся не способными к оплодотворению откладываемых яиц. Партеногенез у пчел представляет собой перспективное направление для дальнейших исследований, направленных на развитие методов искусственного воспроизводства и селекции в пчеловодстве [11].

Таким образом, работы Б.Л. Астаурова по созданию фертильных полиплоидных особей и партеногенетических линий шелкопряда, а также современные исследования в области партеногенеза у пчел, вносят важный вклад в развитие цитогенетики и генетической селекции насекомых. Полиплоидия и партеногенез представляют собой эффективные инструменты для селекционной работы и изучения генетических механизмов у различных видов, что открывает новые перспективы для использования этих механизмов в сельском хозяйстве, биотехнологии и генетике.

### Заключение

Медоносная пчела и тутовый шелкопряд являются не только важными объектами научных исследований, но также представляют собой модели для решения глобальных проблем, связанных с биоразнообразием, продовольственной безопасностью и развитием медицинских технологий. Данные виды насекомых дают возможность существенно продвинуть биологические и экологические исследования. Одним из выдающихся исследователей, чьи работы стали основополагающими для изучения полиплоидии и партеногенеза, был Б.Л. Астауров. Его труды по созданию и поддержанию тетраплоидных линий шелкопряда стали настоящим прорывом для генетики и селекции. Он открыл новые перспективы для промышленного производства шелка, продемонстрировав возможность создания фертильных тетраплоидных клонов шелкопряда [26]. Эти исследования оказали глубокое влияние на шелководство, позволяя значительно повысить эффективность селекционных программ и увеличить производительность. Благодаря его трудам, генетика партеногенеза стала мощным инструментом, применимым для создания устойчивых линий насекомых [11].

Современные исследования, показали, что методы, разработанные Б.Л. Астауровым, могут быть адаптированы для пчеловодства. Исследования Олдройда, касающиеся воздействия углекислого газа на репродуктивные процессы пчел, открыли новые горизонты в изучении партеногенеза и полиплоидии. Эти эксперименты выявили пластичность репродуктивной системы пчел, что создало предпосылки для использования партеногенеза в селекции и увеличении продуктивности медоносных пчел. В частности, метод искусственной телитокии, при котором два материнских пронуклеуса сливаются для формирования диплоидного ядра, продемонстрировал, что партеногенез может быть не только эффективным способом репродукции, но и средством повышения генетической устойчивости пчелиных колоний [11].

Полиплоидия, индуцированная партеногенезом, открывает широкие перспективы для дальнейших исследований в области репродуктивной биологии и генетики пола. В этом плане гаплоидно-диплоидная система размножения медоносной пчелы представляет собой уникальную модель для изучения наследственности и процессов размножения. Работа с полиплоидными формами шелкопряда также подтвердила их более высокую плодовитость и адаптивность, что создает новые возможности для улучшения и ускорения селекционных программ, направленных на повышение эффективности промышленного производства шелка. Результаты этих исследований могут существенно повлиять на другие области, включая пчеловодство

и животноводство, где применение генетических технологий играет ключевую роль в повышении продуктивности.

Известный принцип гомологических рядов применим ко всем животным, включая медоносных пчел и шелкопряда. Например, формы партеногенеза, такие как телитокия, обнаруженные у *A. m. capensis*, могут потенциально присутствовать и у других подвидов пчел. Все они обладают общей гаплодиплоидной системой размножения, что предполагает возможность скрытого партеногенетического потенциала у различных популяций, который можно использовать для дальнейших генетических исследований и селекции.

Партеногенез в пчеловодстве предлагает ряд значительных преимуществ, включая увеличение популяции пчел, повышение их устойчивости к заболеваниям и улучшение опылительной способности [26]. Внедрение партеногенеза в практическую селекцию насекомых, таких как пчелы и шелкопряды, может существенно изменить подходы к их разведению и оптимизации промышленных процессов. Успешные эксперименты с партеногенезом на примере шелкопряда, инициированные Б.Л. Астауровым, и последующие достижения других ученых в данной области [11], подтверждают, что этот механизм можно эффективно использовать в селекции пчел.

Современные методы, направленные на активацию яйцеклеток у насекомых, продолжают расширять наши знания о механизмах наследственности и репродуктивной биологии. Разработка устойчивых линий пчел на основе этих методов может способствовать решению множества насущных проблем в пчеловодстве и сельском хозяйстве, включая сокращение потерь среди популяций медоносных пчел, и создание более устойчивых к негативным воздействиям пород [11]. В целом, если оценивать работы Б.Л. Астаурова в целом, то фактически все они посвящены одной большой проблеме - наследственность и развитие. Именно под таким названием ученый готовил сборник своих избранных трудов, работа над которым после его смерти была завершена учениками и коллегами.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zabelina V., Yonemura N., Uchino K. et al. Production of cloned transgenic silkworms by breeding non-diapausing parthenogenetic strains // Journal of Insect Physiology. – 2021. – V. 132. – p. 104265. <https://doi.org/10.1016/j.jinsphys.2021.104265>.
2. Тихомиров А. А. Искусственный партеногенез у тутового шелкопряда // Изв. Ком. шелк. Моск. Обще. Сельхоз. 1903. – Т. 1. – С. 3-10.
3. Astaurov B.L. Artificial parthenogenesis in mulberry silkworm. / Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1940. – 240 p.

4. Oldroyd B. P., Aamidor S. E., Buchmann G. et al. Viable Triploid Honey Bees (*Apis mellifera capensis*) Are Reliably Produced in the Progeny of CO<sub>2</sub> Narcotised Queens // *G3 (Bethesda)*. – 2018. – V. 8. (10). – p. 3357-3366. <https://doi.org/10.1534/g3.118.200614>.
5. Chen J., Du X., Xu X. et al. Comparative Proteomic Analysis Provides New Insights into the Molecular Basis of Thermal-Induced Parthenogenesis in Silkworm (*Bombyx mori*) // *Insects*. – 2023. – V. 14. (2). – p. 134. <https://doi.org/10.3390/insects14020134>.
6. Zabelina V., Yonemura N., Uchino K. et al. Production of cloned transgenic silkworms by breeding non-diapausing parthenogenetic strains // *Journal of Insect Physiology*. – 2021. – V. 132. – p. 104265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jinsphys.2021.104265>.
7. Terskaya E.R., Strunnikov V.A. Artificial meiotic parthenogenesis in silkworm // *Genetics*. – 1975. – V. 11. (3). – p. 54-67.
8. Струнников В.А. Управление размножением, развитием и полом тутового шелкопряда / Москва: Мир, 1983. V. 1 – 280 p.
9. Chapman N.C., Beekman M., Allsopp M.H. et al. Inheritance of thelytoky in the honey bee *Apis mellifera capensis* // *Heredity*. – 2015. – V. 114, №.6. – p. 1-9. <https://doi.org/10.1038/hdy.2014.127>.
10. Chapman R.F. Unusual Types of Development // *The Insects: Structure and Function*. London: Hodder and Stoughton, 1982. – p. 442-446.
11. Oldroyd B.P., Allsopp M.H., Gloag R.S. et al. Thelytokous Parthenogenesis in Unmated Queen Honeybees (*Apis mellifera capensis*): Central Fusion and High Recombination Rates // *Genetics*. – 2008. – V. 180, №.1. – P. 359-366. <https://doi.org/10.1534/genetics.108.090415>.
12. Dzierzon J. Gutachten über die von Hrn. Direktor Stöhr im ersten und zweiten Kapitel des General-Gutachtens aufgestellten Fragen // *Bienen-Zeitung (Eichstädt)*. – 1845. – V.1. – p. 109-121.
13. Greiss H., Sohn H.R., Lim J.S. Study on the effect of different temperatures on the main productive characters of the silkworm larvae, *Bombyx mori* under Egyptian agro-climatic conditions // *Current Research on Agriculture and Life Sciences*. – 2000. – V. 18. – p. 43-51.
14. Sato H. On the artificial parthenogenesis in the silkworm // *J. Sci. Agr. Soc. Jpn.* – 1925. – V. 274. – p. 232-238.
15. Sato H. Untersuchungen über die künstliche Parthenogenese des Seidenspinners *Bombyx mori* L. IV // *Biol. Zbl.* – 1931. – V. 51. – p. 382-394.
16. Kawaguchi E. Cytological and genetical analysis on the parthenogenesis in silkworm (*Bombyx mori* L.) // *Journal of Sericultural Science of Japan*. – 1934. – V.5. – p. 1-20.
17. Strunnikov V.A. Management of reproduction, development and sex of mulberry silkworm. / Moscow. – 1983. – 280 p.

18. Kleinhenz M., Bujok B., Fuchs S. et al. Hot bees in empty broodnest cells: heating from within // *Journal of experimental Biology*. – 2003. – V.206. – p. 4217-4231. <https://doi.org/10.1242/jeb.00680>.
19. Petz M., Stabentheiner A., Crailsheim K. Respiration of individual honeybee larvae in relation to age and ambient temperature // *Journal of Comparative Physiology. B: Biochemical, Systemic, and Environmental Physiology*. – 2004. – V.174, №.7. – p. 511-518. <https://doi.org/10.1007/s00360-004-0439-z>.
20. Jones J.C., Helliwell P., Beekman M. et al. The effects of rearing temperature on developmental stability and learning and memory in the honey bee, *Apis mellifera* // *Journal of comparative physiology. A, Neuroethology, sensory, neural, and behavioral physiology*. – 2005. – V.191, №.12. – p. 1121-1129. <https://doi.org/10.1007/s00359-005-0035-z>.
21. Tautz J., Maier S., Groh C. et al. Behavioral performance in adult honey bees is influenced by the temperature experienced during their pupal development // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 2003. – V.100, №.12. – p. 7343-7347. <https://doi.org/10.1073/pnas.1232346100>.
22. Groh C., Roessler W. Analysis of synaptic microcircuits in the mushroom bodies of the honeybee // *Insects*. 2020. V. 11, №. 43. doi: <https://doi.org/10.3390/insects11010043>.
23. Rousset F., Bouchon D., Pintureau B. et al. Wolbachia endosymbionts responsible for various alterations of sexuality in arthropods // *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B*. – 1992. – V. 250, №. 1328. – p. 91-98. <https://doi.org/10.1098/rspb.1992.0135>.
24. Verma L.R., Ruttner F. Cytological analysis of the thelytokous parthenogenesis in the Cape honeybee (*Apis mellifera capensis* Escholtz) // *Apidologie (Celle)*. – 1983. – V.14, №.1. – p. 47-57. <https://doi.org/10.1051/apido:19830104>.
25. Baudry E., Kryger P., Allsopp M. et al. Whole-genome scan in thelytokous-laying workers of the Cape Honeybee (*Apis mellifera capensis*): Central fusion, reduced recombination rates and centromere mapping using half-tetrad analysis // *Genetics*. – 2004. – V.167, №.1. – p. 243-252. <https://doi.org/10.1534/genetics.167.1.243>.
26. Joncy A.M., Priyadharshini P. Parthenogenesis in silkworm // *Journal of International Academic Research for Multidisciplinary*. – 2016. – V.4, №.6. – p. 1-15.
27. Aumer D., Mumoki F. N., Pirk C. W. W. et al. The transcriptomic changes associated with the development of social parasitism in the honeybee *Apis mellifera capensis* // *Die Naturwissenschaften*. – 2018. – V. 105, №.3-4. – P. 22. <https://doi.org/10.1007/s00114-018-1552-2>.
28. Jarosch-Perlow A., Yusuf A.A., Pirk C. W.W. et al. Control of mandibular gland pheromone synthesis by alternative splicing of the CP-2 transcription factor gemini in honeybees (*Apis mellifera carnica*) //

Apidologie. – 2018. – V.49, №.4. – p. 450-458.  
<https://doi.org/10.1007/s13592-018-0571-5>.

## REFERENCES

1. Zabelina V., Yonemura N., Uchino K. et al. Production of cloned transgenic silkworms by breeding non-diapausing parthenogenetic strains // *Journal of Insect Physiology*. – 2021. – V. 132. – p. 104265. <https://doi.org/10.1016/j.jinsphys.2021.104265>.
2. Tikhomirov A. A. Artificial parthenogenesis in the mulberry silkworm // *Izv. Com. Silk. Moscow. In general. Agriculture*. 1903. – Т. 1. – p. 3-10.
3. Astaurov B.L. Artificial parthenogenesis in mulberry silkworm. / Moscow: Academy of Sciences of the USSR, 1940. – 240 p.
4. Oldroyd B. P., Aamidor S. E., Buchmann G. et al. Viable Triploid Honey Bees (*Apis mellifera capensis*) Are Reliably Produced in the Progeny of CO<sub>2</sub> Narcotised Queens // *G3 (Bethesda)*. – 2018. – V. 8. (10). – p. 3357-3366. <https://doi.org/10.1534/g3.118.200614>.
5. Chen J., Du X., Xu X. et al. Comparative Proteomic Analysis Provides New Insights into the Molecular Basis of Thermal-Induced Parthenogenesis in Silkworm (*Bombyx mori*) // *Insects*. – 2023. – V. 14. (2). – p. 134. <https://doi.org/10.3390/insects14020134>.
6. Zabelina V., Yonemura N., Uchino K. et al. Production of cloned transgenic silkworms by breeding non-diapausing parthenogenetic strains // *Journal of Insect Physiology*. – 2021. – V. 132. – p. 104265. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jinsphys.2021.104265>.
7. Terskaya E.R., Strunnikov V.A. Artificial meiotic parthenogenesis in silkworm // *Genetics*. – 1975. – V. 11. (3). – p. 54-67.
8. Strunnikov V.A. Control of reproduction, development and sex of the silkworm / Moscow: Mir, 1983. V. 1 – 280 p.
9. Chapman N.C., Beekman M., Allsopp M.H. et al. Inheritance of thelytoky in the honey bee *Apis mellifera capensis* // *Heredity*. – 2015. – V.114, №.6. – p. 1-9. <https://doi.org/10.1038/hdy.2014.127>.
10. Chapman R.F. Unusual Types of Development // *The Insects: Structure and Function*. London: Hodder and Stoughton, 1982. – p. 442–446.
11. Oldroyd B.P., Allsopp M.H., Gloag R.S. et al. Thelytokous Parthenogenesis in Unmated Queen Honeybees (*Apis mellifera capensis*): Central Fusion and High Recombination Rates // *Genetics*. – 2008. – V. 180, №.1. – p. 359–366. <https://doi.org/10.1534/genetics.108.090415>.
12. Dzierzon J. Gutachten über die von Hrn. Direktor Stöhr im ersten und zweiten Kapitel des General-Gutachtens aufgestellten Fragen // *Bienen-Zeitung (Eichstädt)*. – 1845. – V.1. – p. 109–121.
13. Greiss H., Sohn H.R., Lim J.S. Study on the effect of different temperatures on the main productive characters of the silkworm larvae,

*Bombyx mori* under Egyptian agro-climatic conditions // Current Research on Agriculture and Life Sciences. – 2000. – V. 18. – p. 43–51.

14. Sato H. On the artificial parthenogenesis in the silkworm // J. Sci. Agr. Soc. Jpn. – 1925. – V. 274. – p. 232–238.

15. Sato H. Untersuchungen uber die kunstliche Parthenogenese des Seidenspinners *Bombyx mori* L. IV // Biol. Zbl. – 1931. – V. 51. – p. 382–394.

16. Kawaguchi E. Cytological and genetical analysis on the parthenogenesis in silkworm (*Bombyx mori* L.) // Journal of Sericultural Science of Japan. – 1934. – V.5. – p. 1–20.

17. Strunnikov V.A. Management of reproduction, development and sex of mulberry silkworm. / Moscow: – 1983. – 280 p.

18. Kleinhenz M., Bujok B., Fuchs S. et al. Hot bees in empty broodnest cells: heating from within // Journal of experimental Biology. – 2003. – V.206. – p. 4217–4231. <https://doi.org/10.1242/jeb.00680>.

19. Petz M., Stabentheiner A., Crailsheim K. Respiration of individual honeybee larvae in relation to age and ambient temperature // Journal of Comparative Physiology. B: Biochemical, Systemic, and Environmental Physiology. – 2004. – V.174, №.7. – p. 511–518. <https://doi.org/10.1007/s00360-004-0439-z>.

20. Jones J.C., Helliwell P., Beekman M. et al. The effects of rearing temperature on developmental stability and learning and memory in the honey bee, *Apis mellifera* // Journal of comparative physiology. A, Neuroethology, sensory, neural, and behavioral physiology. – 2005. – V.191, №.12. – p. 1121–1129. <https://doi.org/10.1007/s00359-005-0035-z>.

21. Tautz J., Maier S., Groh C. et al. Behavioral performance in adult honey bees is influenced by the temperature experienced during their pupal development // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2003. – V.100, №.12. – p. 7343–7347. <https://doi.org/10.1073/pnas.1232346100>.

22. Groh C., Roessler W. Analysis of synaptic microcircuits in the mushroom bodies of the honeybee // Insects. 2020. V. 11, №. 43. doi: <https://doi.org/10.3390/insects11010043>.

23. Rousset F., Bouchon D., Pintureau B. et al. Wolbachia endosymbionts responsible for various alterations of sexuality in arthropods // Proc. R. Soc. Lond. Ser. B. – 1992. – V. 250, №. 1328. – p. 91–98. <https://doi.org/10.1098/rspb.1992.0135>.

24. Verma L.R., Ruttner F. Cytological analysis of the thelytokous parthenogenesis in the Cape honeybee (*Apis mellifera capensis* Escholtz) // Apidologie (Celle). – 1983. – V.14, №.1. – p. 47–57. <https://doi.org/10.1051/apido:19830104>.

25. Baudry E., Kryger P., Allsopp M. et al. Whole-genome scan in thelytokous-laying workers of the Cape Honeybee (*Apis mellifera capensis*): Central fusion, reduced recombination rates and centromere

mapping using half-tetrad analysis // *Genetics*. – 2004. – V.167, №.1. – p. 243–252. <https://doi.org/10.1534/genetics.167.1.243>.

26. Joncy A.M., Priyadharshini P. Parthenogenesis in silkworm // *Journal of International Academic Research for Multidisciplinary*. – 2016. – V.4, №.6. – p. 1–15.

27. Aumer D., Mumoki F. N., Pirk C. W. W. et al. The transcriptomic changes associated with the development of social parasitism in the honeybee *Apis mellifera capensis* // *Die Naturwissenschaften*. – 2018. – V. 105, №.3-4. – p. 22. <https://doi.org/10.1007/s00114-018-1552-2>.

28. Jarosch-Perlow A., Yusuf A.A., Pirk C. W.W. et al. Control of mandibular gland pheromone synthesis by alternative splicing of the CP-2 transcription factor gemini in honeybees (*Apis mellifera carnica*) // *Apidologie*. – 2018. – V.49, №.4. – p. 450–458. <https://doi.org/10.1007/s13592-018-0571-5>.

#### ***Информация об авторах***

***Р.А. Ильясов*** – д-р биол. наук, вед. науч. сотр. лаборатории нейробиологии развития;

***В.Н. Саттаров*** – д-р биол. наук, проф., и.о. зав. кафедрой экологии, географии и природопользования;

***А.Ю. Ильясова*** – науч. сотр. лаборатории нейробиологии развития;

***Е.Д. Давыдова*** – аспирант лаборатории нейробиологии развития;

***Д.В. Богуславский*** – канд. биол. наук, ст. науч.сотр. лаборатории нейробиологии;

***А.В. Саттарова*** – бакалавр института филологического образования и межкультурных коммуникаций.

#### ***Information about the authors***

***R.A. Ilyasov*** – Doctor of Biological Sciences, Leading Researcher, Laboratory of Developmental Neurobiology;

***V.N. Sattarov*** – Doctor of Biological Sciences, Professor, Acting Head of the Department of Ecology, Geography and Nature Management;

***A.Y. Ilyasova*** – Researcher, Laboratory of Developmental Neurobiology;

***E.D. Davydova*** – Postgraduate Student, Laboratory of Developmental Neurobiology;

***D.V. Boguslavsky*** – PhD in Biology, Senior Researcher, Laboratory of Neurobiology;

***A.V. Sattarova*** – Bachelor, Institute of Philological Education and Intercultural Communications.

*Статья поступила в редакцию 15.09.2024; принята к публикации 06.10.2024.*

*The article was submitted 15.09.2024; accepted for publication 06.10.2024.*

---

## ОБРАЗОВАНИЕ И ПЕДАГОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 372.8:004.946

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-28-35

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ VR-ПРИЛОЖЕНИЙ В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ

*Альбина Ринатовна Нафикова<sup>1</sup>, Венер Радикович Нафиков<sup>2</sup>,  
Элина Ильдусовна Хазипова<sup>3</sup>*

*<sup>1,2,3</sup>Башкирский государственный педагогический университет  
им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

*<sup>1</sup>nafikova.a.r@bspu.ru, ORCID 0000-0001-6694-044X*

*<sup>2</sup>maestrostr@gmail.com*

*<sup>3</sup>hazipovae05@gmail.com*

**Аннотация.** Использование иммерсивных технологий актуально практически для всех вузовских дисциплин и школьных предметов. Они являются составляющей цифровой образовательной среды и способствуют организации эффективного процесса обучения. В статье более подробно рассматривается дидактический потенциал технологии виртуальной реальности. Представлена классификация образовательных VR-приложений. Приводится обзор существующих VR-приложений различных видов для обучения естественнонаучным дисциплинам с указанием возможностей их использования.

**Ключевые слова:** иммерсивные технологии, виртуальная реальность, VR-приложение, педагогическое образование, учебный процесс

**Для цитирования:** Нафикова А.Р., Нафиков В.Р., Хазипова Э.И. Использование VR-приложений в учебном процессе // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 28-35.

## EDUCATION AND PEDAGOGICAL SCIENCES

Original article

### USING VR APPLICATIONS IN THE EDUCATIONAL PROCESS

*Albina R.Nafikova<sup>1</sup>, Vener R. Nafikov<sup>2</sup>, Elina I. Khazipova<sup>3</sup>*

---

<sup>1,2,3</sup> *Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla,  
Ufa, Russia*

<sup>1</sup>*nafikova.a.r@bspu.ru, ORCID 0000-0001-6694-044X*

<sup>2</sup>*maestrostr@gmail.com*

<sup>3</sup>*hazipovae05@gmail.com*

**Abstract.** The use of immersive technologies is relevant for almost all university disciplines and school subjects. They are an element of the digital educational environment and allow you to organize an effective learning process. The article discusses in more detail the didactic potential of virtual reality technology. The classification of educational VR applications is presented. An overview of existing VR applications of various types for teaching natural sciences is provided, indicating the possibilities of their use.

**Keywords:** immersive technologies, virtual reality, VR application, teacher education, educational process.

**For citing:** Nafikova A.R., Nafikov V.R., Khazipova E.I. Using VR applications in the educational process // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 28-35.

Одним из ключевых трендов цифровой трансформации образования является применение иммерсивных технологий в образовательном процессе [1]. Иммерсивные технологии обладают высоким образовательным потенциалом. Их использование в обучении «позволяет стимулировать обучающихся, улучшить качество знаний и развить творческие и критические навыки, повысить их мотивацию к обучению за счет создания ситуаций, которые более реалистичны, интерактивны и увлекательны» [2, с. 41].

Иммерсивные технологии обучения представляют собой «совокупность программно-технических средств, способствующих погружению обучающегося в искусственно созданную среду — виртуальную реальность» [3, с. 36]. К ним относятся виртуальная реальность (Virtual Reality, VR), дополненная реальность (Augmented Reality, AR), смешанная реальность (Mixed Reality, MR) и расширенная реальность (Extended Reality, XR). Так, под виртуальной реальностью понимается «интерактивная среда, в которую обучающиеся погружаются с помощью технических устройств, где взаимодействуют с разнообразной информацией, получаемой через каналы восприятия» [4, с. 10].

Считается, что «погружение в виртуальную реальность можно применять на разных этапах учебного процесса: при актуализации знаний, когда проверяется ранее усвоенный материал; на этапе решения учебной проблемы (задачи), когда с помощью VR-технологии

учащиеся находят выход из сложившегося затруднения; на этапе систематизации полученных знаний, когда необходимо закрепить изученный материал» [5, с. 50]. В настоящее время существуют различные виды образовательного VR-контента. Например, в работе [6] предлагается следующая классификация VR-приложений:

- «виртуальная история» – это видео 360, которое позволяет исследовать незнакомую среду, принять позицию другого человека, анализировать традиционные практики или адаптировать их;
- «виртуальный музей» – это трехмерная смоделированная среда, в которой представлены «экспонаты» с аудио, текстовым, видео или анимационным сопровождением;
- «интерактивная визуализация» – это трехмерное представление реальной или смоделированной научной информации;
- «лабораторная работа» – это простой тренажер, который выполняется в формате последовательного выполнения действий в трехмерном пространстве или в формате видео 360;
- «симуляция» – это разветвленный тренажер для отработки реальных действий в виртуальной среде;
- «серьезная игра» – это игра, происходящая в смоделированном воображаемом мире, которая помогает приобретать знания и развивать навыки;
- «виртуальная песочница» – это открытый мир, созданный на основе определенной тематики или набора принципов, который можно использовать для изучения законов и принципов, поиска закономерностей и проведения виртуальных экспериментов.

Приведем примеры некоторых образовательных VR-приложений различных видов (в соответствии с представленной выше классификацией) для обучения естественнонаучным дисциплинам:

1. Calcflow – свободно распространяемое приложение, не поддерживает русский язык (английский). Представляет собой интуитивно понятный интерфейс для изучения векторного исчисления, который используется учеными и инженерами, как в образовательных, так и в коммерческих целях.

Ссылка: <https://store.steampowered.com/app/547280/Calcflow/>.

2. CalcVR (Calculus in Virtual Reality) – свободно распространяемое приложение, не поддерживает русский язык (английский). Содержит более 50 уроков, интерактивных викторин и игровых площадок, которые охватывают темы многомерного математического анализа. Позволяет пользователям взаимодействовать с поверхностями, кривыми, векторными полями и многими другими объектами в 3D-среде.

Ссылка: <https://calcvr.org/>.

3. Neotrie VR – платное приложение, не поддерживает русский язык (английский, французский и испанский языки). Позволяет

пользователям создавать трехмерные геометрические объекты и 3D-модели нескольких типов, манипулировать ими и взаимодействовать с ними в целом.

Ссылка: [https://store.steampowered.com/app/878620/Neotrie\\_VR\\_Multiplayer/](https://store.steampowered.com/app/878620/Neotrie_VR_Multiplayer/)

4. VR Space – платное приложение, полностью поддерживает русский язык. Представляет собой экспериментально-практический курс по стереометрии, который включает в себя: тренажер с набором практических задач, где можно изменять первичные параметры; методические материалы с детально описанными текстовыми задачами; дополнительный комплект учебных материалов для учащихся. Курс подходит для дополнительного образования учащихся 7-9 классов и подготовки к изучению стереометрии. На официальном сайте Центра НТИ ДВФУ VR/AR можно запросить бесплатную демоверсию данного продукта.

Ссылка: <https://vr-edu.ru/vr-space>.

5. VR-курс по физике «Магнетизм» – платное приложение, полностью поддерживает русский язык. Представляет собой обучающий комплекс, предназначенный для подготовки учащихся 8-9 классов по темам магнетизма и электромагнитной индукции. Позволяет изучить явления в пространстве, понять связь видимых действий с невидимыми феноменами. На официальном сайте Центра НТИ ДВФУ VR/AR можно запросить бесплатную демоверсию данного продукта.

Ссылка: <https://vr-edu.ru/magnetism>.

6. Образовательный комплекс по физике «Увлекательная реальность» – платное приложение, полностью поддерживает русский язык. Представляет собой цифровое интерактивное методическое пособие для изучения физики, обеспечивая высокий уровень вовлеченности учащихся благодаря технологиям дополненной и виртуальной реальности, а также трехмерной графике и 3D-стереоскопии. В комплексе реализовано более 100 демонстраций и виртуальных лабораторных работ по ключевым темам школьного курса физики, использующих свыше 300 интерактивных анимированных 3D-моделей. Предусмотрен как лабораторный практикум, так и индивидуальные практические занятия [7].

Ссылка: <https://funreality.ru/lp/physic/>

7. AR VR Molecules Editor – платное приложение, поддерживает русский язык. Предназначено для визуализации трехмерных моделей молекул органических и неорганических соединений с использованием VR-очков для смартфона. Приложение позволяет создавать модели молекул с одиночными, двойными и тройными связями, а также поддерживает разработку циклических соединений. Имеется бесплатная версия данного приложения для iOS.

Ссылка: <https://www.rustore.ru/catalog/app/com.vspaces.molb>.

8. VR Chemistry Lab – платное приложение, полностью поддерживает русский язык. Представляет собой виртуальную химическую лабораторию, позволяющую проводить эксперименты, которые нельзя осуществить с учащимися из-за соображений безопасности, материальных ограничений или необходимости дистанционного обучения. Задания охватывают ключевые темы неорганической химии и предназначены для использования в основном и дополнительном образовании в 8, 9 и 11 классах. На официальном сайте Центра НТИ ДВФУ VR/AR можно запросить бесплатную демоверсию данного продукта.

Ссылка: <https://vr-edu.ru/vr-chem-lab>

9. 3D Organon XR – свободно распространяемое приложение, поддерживает русский язык. Это ведущая образовательная платформа в области медицины и здравоохранения, предназначенная для преподавания и изучения медицинских концепций в виртуальной реальности, на настольных компьютерах, планшетах и мобильных устройствах. Благодаря множеству реалистичных анатомических моделей в условиях погружения и обширной базе анатомических определений, переведенных на 16 языков, данное приложение превращает сложный предмет медицинской анатомии в конкретные знания, которые легко применяются в клинической практике по всему миру.

Ссылка: [https://store.steampowered.com/app/1081730/3D\\_Organon\\_XR/](https://store.steampowered.com/app/1081730/3D_Organon_XR/)

10. The Body VR – свободно распространяемое приложение, не поддерживает русский язык (английский, французский, испанский, китайский и немецкий языки). Это образовательный проект в виртуальной реальности, который переносит пользователя внутрь человеческого тела. Интерактивное путешествие по кровеносной системе позволяет понять, как клетки распределяют кислород по телу, борются со смертельными вирусами и формируют иммунитет.

Ссылка: [https://store.steampowered.com/app/451980/The\\_Body\\_VR\\_Journey\\_Inside\\_a\\_Cell/](https://store.steampowered.com/app/451980/The_Body_VR_Journey_Inside_a_Cell/)

11. My Way VR – свободно распространяемое приложение, не поддерживает русский язык (английский язык). Представляет собой 360-градусный видеоплеер, определяющий географическое местоположение того места, где был снят контент. Предлагает виртуальное путешествие по разным странам, континентам и культурам. Видео публикуются в открытом доступе, регулярно обновляются и распределяются по категориям. На данный момент доступно около 50 отобранных высококачественных видеороликов.

Ссылка: [https://store.steampowered.com/app/687730/My\\_Way\\_VR/](https://store.steampowered.com/app/687730/My_Way_VR/)

12. Universe Sandbox – платное приложение, поддерживает русский язык. Представляет собой основанный на реальной физике симулятор космоса, который позволяет создавать, разрушать и

взаимодействовать в невиданных ранее масштабах. Объединяет в реальном времени гравитацию, климат, столкновения и взаимодействия материи, чтобы показать красоту вселенной и хрупкость нашей планеты.

Ссылка: [https://store.steampowered.com/app/230290/Universe\\_Sandbox/](https://store.steampowered.com/app/230290/Universe_Sandbox/)

Считаем, что с различными образовательными VR-приложениями необходимо знакомить и изучать более подробно возможности их использования в учебном процессе в рамках реализации соответствующих дисциплин укрупненной группы специальностей и направлений подготовки 44.00.00 «Образование и педагогические науки» и курсов повышения квалификации для педагогов, в частности, «Применение технологии виртуальной реальности в образовании» [8]. Например, в качестве проектного итогового задания обучающимся может быть предложена разработка сценария учебного занятия с применением конкретного VR-приложения.

Вместе с тем, «существующие приложения виртуальной реальности, используемые в образовании, пока еще не могут в полной мере реализовать весь потенциал этого уникального обучающего средства» [3, с. 41], что подтверждает актуальность и значимость проведения дальнейших научных исследований в области применения технологии виртуальной реальности в педагогическом образовании.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Корнилов Ю.В. Внедрение иммерсивных технологий в вузе в контексте цифровой трансформации образования // Инновации в образовании. – 2023. – № 12. – С. 16-28.
2. Применение иммерсивных технологий в образовательном процессе вуза / Д. Давыдова, А.А. Курганов, В.Е. Ляпунов, Р.Г. Гильванов // Интеллектуальные технологии на транспорте. – 2023. – № 2 (34). – С. 41-49.
3. Азевич А.И. Иммерсивные технологии как средство визуализации учебной информации // Вестник МГПУ. Серия: Информатика и информатизация образования. – 2020. – № 2 (52). – С. 35-43.
4. Щербатых С.В., Артюхина М.С. Применение иммерсивных технологий в математическом образовании // Азимут научных исследований: педагогика и психология. – 2023. – Т. 12. – № 1 (42). – С. 9-13.
5. Внедрение технологий виртуальной и дополненной реальности в процесс обучения будущих бакалавров педагогического образования: теоретический аспект / А.М. Курбанова, А.А. Макаев, Р.М. Куччаев, К.С. Дибирова // Известия Дагестанского

государственного педагогического университета. Психолого-педагогические науки. – 2023. – Т. 17. – № 2. – С. 47-51.

6. Круподёрова К.Р., Гордеева Е.А., Пичужкина Д.Ю. Подготовка будущих учителей к использованию технологий дополненной и виртуальной реальности // Проблемы современного педагогического образования. – 2022. – № 75-3. – С. 235-238.

7. Кирюхина Н.В., Плеханова Н.А. Иммерсивные технологии в обучении физике // Проблемы современного педагогического образования. – 2023. – № 79-2. – С. 133-136.

8. Нафикова А.Р., Нафиков В.Р. Проектирование программы повышения квалификации для педагогов «Применение технологии виртуальной реальности в образовании» // Вестник Набережночелнинского государственного педагогического университета. – 2024. – № 1 (49). – С. 152-154.

## REFERENCES

1. Kornilov Yu.V. Vnedrenie immersivnyh tekhnologij v vuze v kontekste cifrovoj transformacii obrazovaniya [The introduction of immersive technologies in higher education in the context of digital transformation of education] // Innovacii v obrazovanii. – 2023. – № 12. – S. 16-28.

2. Primenenie immersivnyh tekhnologij v obrazovatel'nom processe vuza [The use of immersive technologies in the educational process of the university] / D. Davydova, A.A. Kurganov, V.E. Lyapunov, R.G. Gil'vanov // Intellektual'nye tekhnologii na transporte. – 2023. – № 2 (34). – S. 41-49.

3. Azevich A.I. Immersivnye tekhnologii kak sredstvo vizualizacii uchebnoj informacii [Immersive technologies as a means of visualizing educational information] // Vestnik MGPU. Seriya: Informatika i informatizaciya obrazovaniya. – 2020. – № 2 (52). – S. 35-43.

4. Shcherbatyh S.V., Artyuhina M.S. Primenenie immersivnyh tekhnologij v matematicheskom obrazovanii [The use of immersive technologies in mathematics education] // Azimut nauchnyh issledovanij: pedagogika i psihologiya. – 2023. – Т. 12. – № 1 (42). – S. 9-13.

5. Vnedrenie tekhnologij virtual'noj i dopolnennoj real'nosti v process obucheniya budushchih bakalavrov pedagogicheskogo obrazovaniya: teoreticheskij aspekt [The introduction of virtual and augmented reality technologies into the learning process of future bachelors of pedagogical education: a theoretical aspect] / A.M. Kurbanova, A.A. Makaev, R.M. Kuchchaev, K.S. Dibirova // Izvestiya Dagestanskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta. Psihologo-pedagogicheskie nauki. – 2023. – Т. 17. – № 2. – S. 47-51.

6. Krupodyorova K.R., Gordееva E.A., Pichuzhkina D.Yu. Podgotovka budushchih uchitelej k ispol'zovaniyu tekhnologij dopolnennoj i virtual'noj real'nosti [Preparing future teachers to use augmented and virtual

reality technologies] // Problemy sovremennogo pedagogicheskogo obrazovaniya. – 2022. – № 75-3. – S. 235-238.

7. Kiryuhina N.V., Plekhanova N.A. Immersivnye tekhnologii v obuchenii fizike [Immersive technologies in teaching physics] // Problemy sovremennogo pedagogicheskogo obrazovaniya. – 2023. – № 79-2. – S. 133-136.

8. Nafikova A.R., Nafikov V.R. Proektirovanie programmy povysheniya kvalifikacii dlya pedagogov «Primenenie tekhnologii virtual'noj real'nosti v obrazovanii» [Designing a professional development program for teachers "Application of virtual reality technology in education"] // Vestnik Naberezhnochelninskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta. – 2024. – № 1 (49). – S. 152-154.

#### ***Информация об авторах***

***A.P. Нафикова*** – канд. физ.-мат. наук, доцент;

***B.P. Нафиков*** – магистрант;

***Э.И. Хазипова*** – студент.

#### ***Information about the authors***

***A.R. Nafikova*** – Candidate of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor;

***V.R. Nafikov*** – undergraduate student;

***E.I. Khazipova*** – student.

*Статья поступила в редакцию 12.08.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 12.08.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.27

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-36-46

### ИССЛЕДОВАНИЕ АМИДОАМИНОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ ДОБАВОК К ДИЗЕЛЬНОМУ ДИСТИЛЛЯТУ

*Вагиф Магеррам оглу Аббасов<sup>1</sup>, Эльгюн Камиль оглу Гасанов<sup>2</sup>,  
Лейла А. Махмудова<sup>3</sup>, Эльчин Набиев<sup>4</sup>*

*<sup>1,2,4</sup>Институт Нефтехимических процессов Министерства  
науки и образования Азербайджана, Баку*

*<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и  
промышленности, Баку*

*elgun.hasanzade02@gmail.com*

**Аннотация.** С использованием растительных жирных кислот различного состава (пальмового, подсолнечного, соевого, хлопкового и кукурузного масел) и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1 синтезированы амидоамины жирных кислот. Строение синтезированных амидоаминов подтверждено методом ИК-спектроскопии. Эти амидоамины добавляли в дизельное топливо в различных концентрациях (концентрация 0,05, 0,1 и 0,15%). Электропроводность дизельного топлива после добавления к нему амидоаминов, синтезированных на основе различных растительных жирных кислот увеличилась. При добавлении к дизельному топливу амидоамина в количестве 0,15%, синтезированного на основе растительных жирных кислот пальмового масла и использованного в качестве антистатической добавки, электропроводность дизельного топлива увеличилась до 3185 Псм/м через 30 дней. Установлено, что при добавлении в дизельное топливо амидоаминов, синтезированных на основе жирных кислот подсолнечного и пальмового масел и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1 в концентрации 0,05, 0,1 и 0,15 % электропроводность дизельного топлива, через 30 дней составило 1420, 1830, 1925 и 1855, 2060, 3185 Псм/м.

**Ключевые слова:** амидоамин, моноэтаноламин, жирные кислоты хлопкового масла, жирные кислоты кукурузного масла, жирные кислоты соевого масла, дизельное топливо, присадка.

**Для цитирования:** Аббасов В.М., Гасанов Э.К., Махмудова Л.А., Набиев Э. Исследование амидоаминов, синтезированных на основе различных растительных жирных кислот в качестве антистатических добавок к дизельному дистилляту // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 36-46.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

### STUDY OF AMIDOAMINES SYNTHESIZED BASED ON VARIOUS PLANT FATTY ACIDS AS ANTISTATIC ADDITIVES TO DIESEL DISTILLATE

*Vagif M. Abbasov<sup>1</sup>, Elgun K. Hasanov<sup>2</sup>, Leyla A. Makhmudova<sup>3</sup>, Elchin Y. Nabyev<sup>4</sup>*

*<sup>1,2,4</sup>Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku*

*<sup>3</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry  
elgun.hasanzade02@gmail.com*

**Abstract.** Amidoamines of fatty acids were synthesized using vegetable fatty acids of various compositions (palm, sunflower, soybean, cottonseed and corn meal) and monoethanolamine in a molar ratio of 1:1. The structure of the synthesized amidoamines was confirmed by IR spectroscopy. These amidoamines were added to diesel fuel in various concentrations (concentration of 0.05, 0.1 and 0.15%) and experimental studies of the electrical conductivity of diesel fuel were carried out. As can be seen from the studies, the electrical conductivity of diesel fuel increased after adding amidoamines synthesized on the basis of various vegetable fatty acids. It is shown that synthesized amidoamines during the adding at a concentration of 0.05, 0.1 and 0.15% to diesel fuel as an antistatic additive, the electrical conductivity of diesel fuel after 30 days is 1420, 1830, 1925 and 1855, 2060, 3185 Psm/m, respectively.

**Keywords:** amidoamine, monoethanolamine, cottonseed oil fatty acids, corn oil fatty acids, soybean oil fatty acids, diesel fuel, additive.

**For citing:** Abbasov V.M., Hasanov E.K., Makhmudova L.A., Nabyev E.Y. Study of amidoamines synthesized based on various plant fatty acids as antistatic additives to diesel distillate // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 36-46.

## Введение

Как известно, электрификация, возникающая в нефтепродуктах, создает предпосылки для возникновения пожаров и взрывов, что оказывает негативное влияние на технологические процессы, связанные с нефтепродуктами. Для предотвращения таких процессов разработаны различные методы, наиболее простым из которых является метод заземления [2,12,18]. Однако, данный метод не так эффективен. Так, на поверхности металлических устройств, трубопроводов и резервуаров, на их внутренних стенках образуются электропроводящие смолы, налеты и осадки, и в это время метод заземления недостаточен для электропроводности [5,10,13]. Для этого были разработаны различные защитные методы [8,14-17]. Одним из наиболее широко используемых методов является снижение стойкости светлых нефтепродуктов путем добавления антистатических присадок, что, в свою очередь, может определять более быструю доставку топлива по назначению [1,6,7,9]. Добавки антистатического типа на основе органических солей и комплексных соединений широко используются в топливной промышленности [3,4]. Высокой антистатической активностью обладают комплексные соединения хрома. Следует отметить, что в молекулах этих соединений присутствие металлических атомов и азота может приводить к возникновению отложений металлических оксидов, которые удаляются из двигателя в окружающую среду, нанося экологический вред [11]. Статическая электрификация топлив, растворителей и их смесей является одной из наиболее актуальных проблем нефтехимической промышленности. В результате проведенных исследований установлено, что добавление антистатических присадок в нефть и нефтепродукты оказывает эффективное воздействие на топливо. Этот метод считается наиболее эффективным вариантом для решения этой задачи. В этой области в Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева проведены обширные исследования и получены значительные результаты, которые показаны ниже.

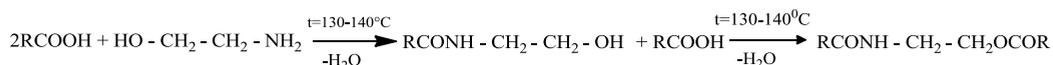
В нашей лаборатории исследования в этом направлении проводились на основе амидоаминов, полученных на основе жирных кислот растительных масел и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1, а затем определяли электропроводность дизельных топлив до и после введения полученных амидоаминов в дизельное топливо в концентрации 0,5, 0,1 и 0,15 % в качестве антистатической присадки.

Синтез амидоаминов на основе различных растительных жирных кислот и моноэтаноламина проводили следующим образом: сначала подготовили трехгорлую реакционную колбу, снабженную мешалкой, термометром, нагревателем, охладителем и делительной воронкой. Затем, предварительно перелив в колбу жирную кислоту

растительного масла, перемешивали, добавляя расчетное количество моноэтаноламина. Поскольку процесс реакции является экзотермическим, температура повышается до 50°C. Затем постепенно повышали температуру до 130-140°C. После достижения 140°C интенсивное перемешивание колбы продолжали в течение 3-3,5 часов. В результате получали амидоамин, который затем переносили в закрытую емкость.

### Результаты и их обсуждение

Реакция получения амидоамина на основе растительной жирной кислоты и моноэтаноламина протекает по нижеприведенной схеме:



Представленные спектры снимали на "Альфа"-ИК-Фурье-спектрометре немецкой фирмы Bruker в волновом диапазоне чисел 400-4000 см<sup>-1</sup> (рис. 1, 2).

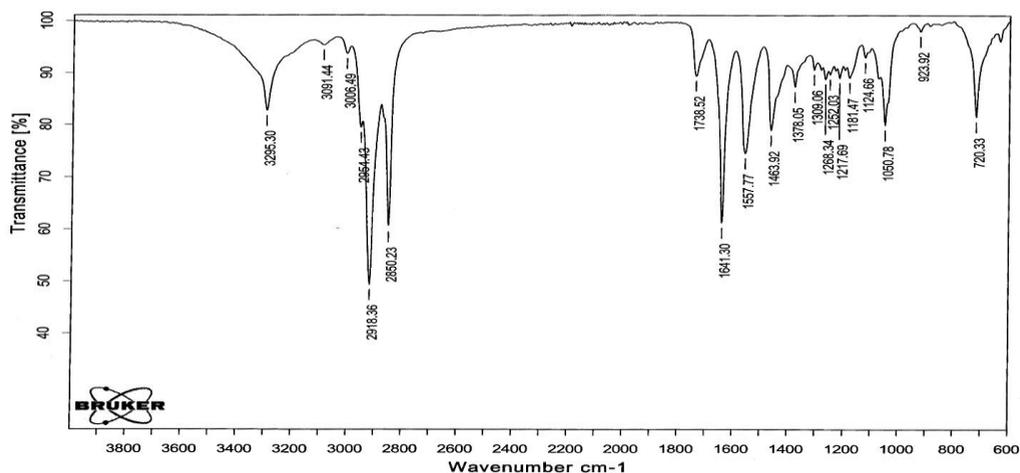


Рис. 1. ИК-спектр амидоамина, синтезированного на основе жирных кислот пальмового масла и моноэтаноламина в мольном соотношении

1:1

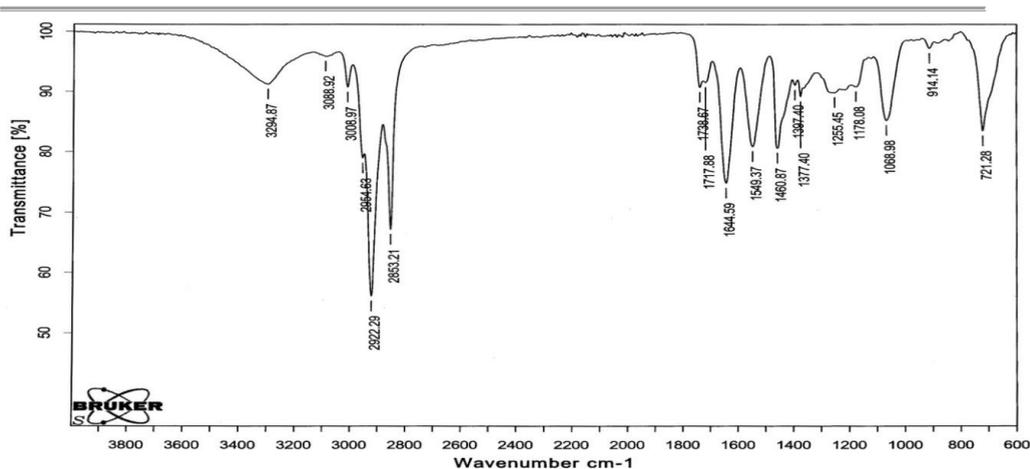


Рис. 2. ИК-спектр амидоamina, синтезированного на основе жирных кислот подсолнечного масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1

Следует отметить, что в ИК-спектре синтезированного амидоamina имеется полоса поглощения при 1711 и 1738  $\text{cm}^{-1}$ , характерные  $\text{C}=\text{O}$  связи кислоты и сложного эфира. При добавлении в дизельный дистиллят антистатических присадок электропроводность дизельных дистиллятов проверяли по ГОСТ 25950, ГОСТ 33461 с помощью прибора ЕЛ-4М. Электропроводность дизельного топлива после добавления амидоaminов, полученных на базе растительных жирных кислот и моноэтаноламина, представлена в табл. 1.

Таблица 1.

Изменение электрической проводимости дизельного дистиллята в присутствии 0,05, 0,1 и 0,15 % добавок синтезированных амидоaminов в качестве антистатической присадки

Образцы	Концентрация растворителя, %	Электропроводность, Psm/m			
		После 1 дня	После 10 дней	После 20 дней	После 30 дней
Образец-1	0,05	2480	2070	1925	1420
	0,1	2530	2100	2045	1830
	0,15	2895	2370	2150	1925
Образец-2	0,05	62	53	42	40
	0,1	67	62	55	53
	0,15	71	64	60	55
Образец-3	0,05	1815	1830	1840	1855
	0,1	1950	2035	2047	2060
	0,15	3130	3145	3170	3185
Образец-4	0,05	23	48	55	62
	0,1	35	49	57	67
	0,15	48	52	60	75
Образец-5	0,05	89	122	135	142

	0,1	92	145	150	162
	0,15	122	170	192	202

**Примечание:** Образец-1. Амидоамин, синтезированный на основе жирной кислоты подсолнечного масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1; образец-2. Амидоамин, синтезированный на основе жирной кислоты кукурузного масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1; образец-3. Амидоамин, синтезированный на основе жирной кислоты пальмового масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1; образец-4. Амидоамин, синтезированный на основе жирной кислоты соевого масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1; образец-5. Амидоамин, синтезированный на основе жирной кислоты хлопкового масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1

Из таблицы видно, что при добавлении в дизельный дистиллят в количестве 0,05, 0,1 и 0,15% в качестве антистатической добавки амидоамина, синтезированного на основе жирных кислот пальмового и подсолнечного масел с моноэтаноламином в мольном соотношении 1:1, электропроводность дизельного дистиллята, возрастает. Кроме того, электропроводность добавок, полученных на основе этих амидоаминов, в отличие от других амидоаминов, через 10, 20 и 30 дней возрастает в большей степени. В результате проведенных исследований установлено, что лучшее действие на дизельный дистиллят в качестве антистатической добавки оказывают амидоамины, синтезированные на основе жирных кислот пальмового и подсолнечного масел.

Как видно из рис. 3, при добавлении в дизельное топливо амидоамина, синтезированного на основе жирных кислот пальмового масла и моноэтаноламина в концентрации 0,15% электропроводность дизельного топлива изменилась с 79 Psm/m до 3185 Psm/m. Кроме того, добавление этой присадки к дизельному топливу в количестве 0,15 % повышало электропроводность дизельного топлива через 1, 10, 20 и 30 суток и составила 3130, 3145, 3170 и 3185 Psm/m соответственно (рис. 3, кривая 4). Проведенные исследования показывают, что данные добавки целесообразно использовать в качестве антистатических присадок.

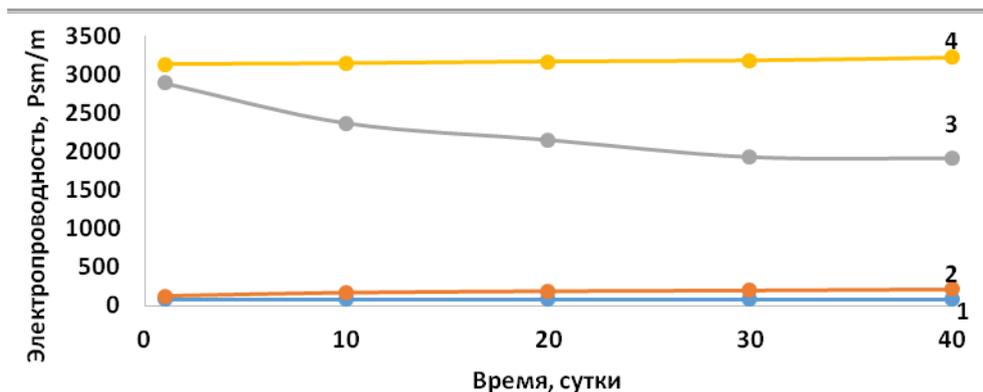


Рис. 3. График зависимости электропроводности дизеля при добавлении к нему 0,15% амидоамина, синтезированного на основе различных жирных кислот и моноэтаноламина (кривая 1 - 100 %-ное дизельное топливо; кривая 2 – добавка 0,15 % амидоамина, синтезированного на основе жирных кислот хлопкового масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1; кривая 3 – добавка 0,15 % амидоамина, синтезированного на основе жирных кислот подсолнечного масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1; кривая 4 – добавка 0,15 % амидоамина, синтезированного на основе жирных кислот пальмового масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1)

### Выводы

Синтезированы амидоамины на основе жирной кислоты подсолнечного масла и моноэтаноламина в эквимолярном мольном соотношении и испытывали их в качестве антистатической присадки к дизельному топливу. Электропроводность дизельного топлива исследовали путем добавления к нему амидоамина, синтезированного на основе жирной кислоты пальмового масла и моноэтаноламина в мольном соотношении 1:1 в качестве антистатической присадки в концентрациях 0,05, 0,1 и 0,15%. Электропроводность дизельного топлива составила 1855 Psm/m после добавления 0,05% присадки, 2060 Psm/m после добавления 0,15% и 3185 Psm/m после добавления 0,15%.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абдуллаева Н.Р., Исмаилов Т.А., Мамедова Т.А., Магеррамов Р.С., Велиев Х.Р., Аббасов В.М. Синтез и исследование антистатических присадок к дизельным топливам на основе нефтяных кислот. Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2011. – Том 12. – №3 (47). – С.168-177.

2. Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М., Исмаилов Т.А. Антистатические свойства оксиэфиров органических кислот, полученных из растительных масел, в композиции с дизельным топливом. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2009. – № 10. –2 (38). – С.112-115.

3. Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М., Исмаилов Т.А. Синтез оксиэфиров, полученных взаимодействием природных нефтяных кислот с оксидом пропилена и исследование их антистатических свойств в композиции с дизельным топливом. Химические проблемы, 2009. – № 3. – С. 551-553.

4. Власова Е.П., Кицис С.И. Повышение взрыво- и пожаробезопасности трубопроводов и систем хранения нефти путем нейтрализации зарядов статического электричества. Нефтепромысловое дело, 2008. – № 7. – С.50-55.

5. Горовых О.Г., Оразбаев А.Р. Определение времени релаксации объемного электростатического заряда, вносимого в резервуары с поступающей диэлектрической углеводородной жидкостью. Вестник Полоцкого гос. ун-та. Фундаментальные науки. – 2015. – №4, С.66-70.

6. Данилов А.М. Применение присадок и топливах: // Справочное издание. – М.: Мир, 2005.– 289 с.

7. Емельянов В.Е., Крылов, И.Ф. Присадки и добавки к автомобильным бензинам: Лекция 2 // Мир нефтепродуктов. –2004.–№3.–С. 45-46.

8. Емельянов В.Е., Крылов И.Ф. Присадки и добавки к автомобильным бензинам: Лекция 2 // Мир нефтепродуктов. –2004.–№4.–С. 46-48.

9. Ефременко Е.Н., Азизов Р.Э., Махлис Т.А. [и др] Определение биолюминисцентным методом минимальных ингибирующих концентраций веществ по отношению бактериям, участвующим в биокоррозии / Прикладная биохимия и микробиология. – 2005. – т.4(4). – С.429-434.

10. Исаев М.И., Теменкова Е.В., Сериев Е.Е. Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения. Тезисы докладов». – Самара, Сэм ДТУ, 2006. – С. 44-45.

11. Кицис С.И., Путко А.Э. Методика расчета нефти в трубопроводах по значению концентрации потенциалосодержащих ионов. – Нефтепромысловое дело, 2005. – № 10. – С.52-59.

12. Кицис С.И., Путко А.Э. Оценка величин пробивных напряженностей, возникающих в верхней части заполняемых нефтехранилищ цилиндрического типа. Электроэнергетика и применение передовых современных технологий в нефтегазовой

промышленности. Материалы областной научно-практической конференции. Тюмень: Нефтегазовый университет. – 2003. – С.69-71.

13. Максимов Б.К., Обух А.А. Статическое электричество в промышленности и защита от него. М.: Энергоатомиздат, 2000. – 96 с.

14. Митусова Т.Н. Мировые тенденции улучшения качества дизельных топлив//Мир нефтепродуктов.– 2005.– №2– С. 5-7.

15. Путко А.Э., Кицис С.И. Физические основы явления электризации нефти в нефтепромысловых трубах. Материалы междунауч.-техн. конфр, посвященной 40-летию Тюменского нефтегазового университета Тюмень: ТюмГНГУ. – 2003. – Т.2, – С.91-92.

16. Пчелинцев Ю.В., Кучумов Р.Р. Эксплуатация и моделирование работы часто ремонтируемых наклонно направленных скважин. М.: ОАО ВНИО-ЭНГ, 2000. – 520 с.

17. Фукс И.Г., Спиркин В.Г., Шабалина Т.Н. Основы химмотологии. – М.ФГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2004. – 280с.

18. Хайдаров А.Ф., Климентова Г.Ю. Компоненты антистатических присадок к дизельному топливу. Вестник Казанского технологического университета, 2014. – Т. 17. – № 1. – С. 266-267.

## REFERENCES

1 Abdullaeva N.R, Ismailov T.A, Mamedova T.A, Magerramov R.S., Veliev H.R., Abbasov V.M. Sintez i issledovanie antistaticheskikh prisadok k dizel'nyh toplivam na osnove neftyanyh kislot. Processy neftekhimii i neftepererabotki. – 2011. – Том 12. – №3 (47). – S.168-177.

2. Abdullaeva N.R., Abbasov V.M., Ismailov T.A. Antistaticheskie svojstva oksiefirov organicheskikh kislot, poluchennyh iz rastitel'nyh masel, v kompozicii s dizel'nyh toplivom. Processy neftekhimii i neftepererabotki, 2009. – № 10. –2 (38). – S.112-115.

3. Abdullaeva N.R., Abbasov V.M., Ismailov T.A. Sintez oksiefirov, poluchennyh vzaimodejstviem prirodnyh neftyanyh kislot s oksidom propilena i issledovanie ih antistaticheskikh svojstv v kompozicii s dizel'nyh toplivom. Himicheskie problemy, 2009. – № 3. – S. 551-553.

4. Vlasova E.P., Kicis S.I. Povyshenie vzryvo- i pozharobezopasnosti truboprovodov i sistem hraneniya nefiti putem nejtralizacii zaryadov staticheskogo elektrichestva. Neftepromyslovoe delo, 2008. – № 7. – S.50-55.

5. Gorovyh O.G., Orazbaev A.R. Opredelenie vremeni relaksacii ob"emnogo elektrostaticheskogo zaryada, vnosimogo v rezervuary s postupayushchej dielektricheskoy uglevodorodnoj zhidkost'yu. Vestnik Polockogo gos. un-ta. Fundamental'nye nauki. – 2015. – №4, S.66-70.

6. Danilov A.M. Primenenie prisadok i toplivah: // Spravochnoe izdanie. – М.: Mir, 2005.– 289 с.

7. Emel'yanov V.E., Krylov I.F. Prisdki i dobavki k avtomobil'nyim benzinaim: Lekciya 2 // Mir nefteproduktov. – 2004.–№3.–S. 45-46.

8. Emel'yanov V.E., Krylov I.F. Prisdki i dobavki k avtomobil'nyim benzinaim: Lekciya 2 // Mir nefteproduktov. – 2004. – №4. – S. 46-48.

9. Efremenko E.N., Azizov R.E., Mahlis T.A. [i dr] Opredelenie biolyuminisentnym metodom minimal'nyh ingibiruyushchih koncentracij veshchestv po otnosheniyu bakteriyam, uchastvuyushchim v biokorrozii / Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. – 2005. – t.4(4). – S.429-434.

10. Isaev M.I., Temenkova E.V., Seriev E.E. Vserossiyskaya nauchnaya konferenciya «Pererabotka uglevodorodnogo syr'ya. Kompleksnye resheniya. Tezisy dokladov». – Samara, Sem DTU, 2006. – S. 44-45.

11. Kicis S.I., Putko A.E. Metodika rascheta nefi v truboprovodah po znacheniyu koncentracii potencialosoderzhashchih ionov. – Neftepromyslovoe delo, 2005. – № 10. – S.52-59.

12. Kicis S.I., Putko A.E. Ocenka velichin probivnyh napryazhennostej, vznikayushchih v verhnej chasti zapolnyaemyh neftehranilishch cilindricheskogo tipa. Elektroenergetika i primenenie peredovyh sovremennyh tekhnologij v neftegazovoj promyshlennosti. Materialy oblastnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. Tyumen': Neftegazovyj universitet. – 2003. – S.69-71.

13. Maksimov B.K., Obuh A.A. Sticheskoje elektrichestvo v promyshlennosti i zashchita ot nego. – M.: Energoatomizdat, 2000. – 96 s.

14. Mitusova T.N. Mirovye tendencii uluchsheniya kachestva dizel'nyh topliv//Mir nefteproduktov.– 2005.– №2– S. 5-7.

15. Putko A.E., Kicis S.I. Fizicheskie osnovy yavleniya elektrizacii nefi v neftepromyslovyh trubah. Materialy mezhdun.nauch.-tekhn. konfr, posvyashchennoj 40-letiyu Tyumenskogo neftegazovogo universiteta Tyumen': TyumGNGU. – 2003. – T.2, – S. 91-92.

16. Pchelincev YU.V., Kuchumov P.P. Ekspluatatsiya i modelirovanie raboty chasto remontiruemyh naklonno napravlennyh skvazhin. M.: OAO VNIO-ENG, 2000. – 520 s.

17. Fuks I.G., Spirkin V.G., SHabalina T.N. Osnovy himmotologii. – M.FGUP Izd-vo «Neft i gaz» RGU nefi i gaza im. I.M.Gubkina, 2004. – 280 s.

18. Hajdarov A.F., Klimentova G.YU. Komponenty antistaticheskikh prisadok k dizel'nomu toplivu. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, 2014. – T. 17. – № 1. – S. 266-267.

### *Информация об авторах*

**В.М. Аббасов** – академик, директор Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана;

**Э.К. Гасанов** – канд. техн. наук, главный технолог ИНХП МНО Азербайджана;

**Л.А. Махмудова** – докторант, канд. хим. наук, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности.

**Э.Я. Набиев** – докторант, ИНХП МНО Азербайджана.

***Information about the author***

**V.M. Abbasov** – academician, director of the Institute of Petrochemical Processes Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

**E.K. Hasanov** – candidate of technical sciences, main technologist of IPCP MES of Azerbaijan;

**L.A. Makhmudova** – doctorant, candidate of chemical sciences, Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku;

**E.Y. Nabiyeu** – doctoral student, IPCP MES of Azerbaijan.

*Статья поступила в редакцию 18.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 18.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.541.3

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-47-58

### АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В СИНТЕЗЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

*Гюнай Вугар гызы Алишанбейли<sup>1</sup>, Эльбей Расим оглу Бабаев<sup>2</sup>*  
*<sup>1,2</sup> Институт химии присадок им. академика А.М. Гулиева МНО*  
*Азербайджана, Баку, Азербайджан,*  
*elbeibabaev@yahoo.de*

**Аннотация.** Гетероциклические органические соединения составляют один из важных классов органических соединений, содержащих в своем составе кольцевую структуру с одним или несколькими гетероатомами. В зависимости от природы гетероатома выделяют серо-, кислород-, азот- и другие гетероциклические соединения. Среди широкого многообразия гетероциклических соединений наиболее распространенными и важными являются азотсодержащие гетероциклические соединения. Эти соединения находят весьма широкое применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства, а также находят применение в качестве добавок к топливам и маслам, и особенно в фармацевтической промышленности. Это обусловлено наличием высокой биологической активности азотсодержащих гетероциклов, в частности эти гетероциклы обладают антимикробной, антифунгальной, противовирусной, антиканцерной и другими типами биологической активности. В связи с этим к азотсодержащим гетероциклам наблюдается повышенный интерес в связи с возможностью их использования в качестве лекарственных препаратов. В представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области применения азотсодержащих гетероциклических соединений в качестве кандидатов на использование в медицинской практике (пролекарств), а также показаны основные направления их биологической активности.

**Ключевые слова:** азотсодержащие гетероциклы, биологическая активность, фармакология, фармакохимия, лекарственные препараты, гетероатомы

**Для цитирования:** Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. Азотсодержащие гетероциклические соединения в синтезе лекарственных препаратов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. №3. С.47-58.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

### NITROGEN-CONTAINING HETEROCYCLIC COMPOUNDS IN THE SYNTHESIS OF DRUGS

**Gunay V. Alishanbeyli<sup>1</sup>, Elbey R. Babayev<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup>*Institute of Chemistry of Additives named after academician A.M. Quliyev of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*  
*elbeibabaev@yahoo.de*

**Abstract.** Heterocyclic organic compounds constitute one of the important classes of organic compounds containing in their composition a ring structure with one or more heteroatoms. Depending on the nature of the heteroatom, sulfur, oxygen, nitrogen and other heterocyclic compounds are isolated. Among the wide variety of heterocyclic compounds, nitrogen-containing heterocyclic compounds are the most common and important. These compounds find very wide applications in various fields of industry and agriculture, and also find use as additives to fuels and oils, and especially in the pharmaceutical industry. This is due to the high biological activity of nitrogen-containing heterocycles, in particular, these heterocycles have antimicrobial, antifungal, antiviral, anticancer and other types of biological activity. In this regard, there is an increased interest in nitrogen-containing heterocycles due to the possibility of their use as drugs. In the presented work, we reviewed the results of studies in the field of application of nitrogen-containing heterocyclic compounds as candidates for use in medical practice (prodrugs), and also showed the main directions of their biological activity.

**Keywords:** nitrogen-containing heterocycles, biological activity, pharmacology, pharmacology, pharmacology, drugs, heteroatoms

**For citing:** Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. Nitrogen-containing heterocyclic compounds in the synthesis of drugs // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 47-58.

Изучение азотсодержащих гетероциклов составляет важный раздел органической химии. Структурное и функциональное

разнообразие азотсодержащих гетероциклических соединений обусловлено наличием и природой гетероатома, который оптимизирует соединение для конкретного применения [1, 14]. Было обнаружено, что азотистые гетероциклы имитируют различные эндогенные метаболиты и натуральные продукты, что подчеркивает их ключевую роль в разработке современных лекарств. Их применение разнообразно и преимущественно используется в качестве фармацевтических препаратов, ингибиторов коррозии, полимеров, агрохимикатов, красителей, проявителей и т.д. Кроме того, их каталитическое поведение сделало эти соединения заметными предшественниками в синтезе различных важных органических соединений. Скорость синтеза азотистых гетероциклов объясняет жизнеспособность и полезность этой области органической химии.

В представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области применения азотсодержащих гетероциклов в синтезе лекарственных препаратов. Так, в работе [9] сообщается, что аналоги азотсодержащих гетероциклов занимают исключительное положение как ценный источник терапевтических средств в медицинской химии. Более 75% лекарств, одобренных Всемирной Организацией Здравоохранения и доступных в настоящее время на рынке, содержат в своем составе азотсодержащие гетероциклические фрагменты. В предстоящее десятилетие ожидается гораздо большая доля новых фармацевтических препаратов на основе азота. Было разработано множество новых гетероциклов на основе азота. Количество соединений с N-гетероциклическими фрагментами со значительными физиологическими свойствами и многообещающими применениями в медицинской химии постоянно растет. В этом обзоре авторы обобщили последние достижения в области новых азотсодержащих гетероциклов и их различных биологических активностей, о которых сообщалось за последний год (с 2019 по начало 2020 года), также освещаются тенденции использования азотсодержащих фрагментов в разработке лекарств и различных эффективных и компетентных препаратов против различных заболеваний.

В работе [11] отмечается, что гетероатомы, а также гетероциклические каркасы часто присутствуют в качестве общих ядер во множестве активных фармацевтических натуральных продуктов. По статистике, более 85% всех биологически активных соединений являются гетероциклами или содержат гетероцикл и чаще всего азотистые гетероциклы в качестве основной цепи их сложных структур. Эти факты раскрывают и подчеркивают жизненно важную роль гетероциклов в разработке и открытии современных лекарств. В этом обзоре авторы пытаются представить всесторонний обзор наиболее часто назначаемых препаратов, содержащих азотистые

гетероциклы, описывая их фармакологические свойства, медицинское применение и выбранные пути их синтеза. Стоит отметить, что приведенные примеры фактически ограничиваются текущими наиболее продаваемыми лекарствами, являющимися или содержащими N-гетероциклы.

Имеется ряд сообщений, в которых сообщается о применении азотсодержащих гетероциклических соединений в качестве антиканцерных препаратов. Так, в работе [4] отмечается, что рак является одной из главных проблем здравоохранения во всем мире. На рынке доступно несколько противораковых препаратов, но им либо не хватает специфичности, либо они имеют низкую безопасность, имеют серьезные побочные эффекты и страдают от резистентности. Таким образом, существует острая необходимость в разработке более безопасных и целенаправленных противораковых препаратов. В этом исследовании авторы сообщают об азотсодержащих гетероциклах, включая пиримидин, хинолон, карбазол, пиридин, имидазол, бензимидазол, триазол,  $\beta$ -лактамы, индол, пиразол, хиназолин, хиноксалин, изатин, пирролобензодиазепины и их роли в синтезе противораковых препаратов.

В еще одной работе [12] сообщается, что рак – это широкое слово для обозначения ряда заболеваний, которые могут начаться практически в любом органе или ткани тела и распространиться на другие органы. В 2020 году рак стал крупнейшей причиной смерти во всем мире: на его долю пришлось 10 миллионов смертей, или каждая шестая смерть. Азотсодержащие гетероциклические соединения являются объектом массовых исследований, поскольку они занимают уникальное положение и являются ценным источником широкого спектра биологически активных молекул в медицинской химии. Более 75% доступного в настоящее время рынка покрыто одобренными ВОЗ препаратами, содержащими азотистые фрагменты. ДНК-топоизомераза II является обнадеживающим подходом для новых противораковых гетероциклических лекарств, поскольку она играет решающую роль в метаболизме, репликации, рекомбинации и репарации ДНК. Учитывая важность топоизомеразы II в химиотерапии, существует острая необходимость в усилении терапии топо II или многоцелевыми ингибиторами топо II для борьбы с лекарственной устойчивостью и минимизации токсичности. Следуя тенденции исследования развития эффективных ингибиторов топо II с минимальной токсичностью, в настоящей статье обобщен подробный обзор азотсодержащих гетероциклических соединений и классификация их на различные классы на основе структурных характеристик, таких как пиримидин, триазин, пиридин, хиназолин. Были изучены фторхинолоны, хиноны, пиразолы, хинолин, карбазолы,  $\beta$ -карболин, хинолон, нафталимид, акридон, бензоксазол, пиридофеноксазин, пиррол, пиперазин и

имидазол, а также их взаимосвязь между структурой и активностью, механистические аспекты и исследования докинга, где это необходимо.

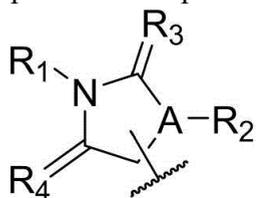
Азотистые гетероциклы являются одними из наиболее важных структурных компонентов фармацевтических препаратов [3]. В этом обзоре авторы сообщают о 25 наиболее часто используемых азотистых гетероциклах, встречающихся в фармацевтических препаратах. Основная часть нашего анализа разделена на семь разделов: (1) трех- и четырехчленные гетероциклы, (2) пяти-, (3) шести- и (4) семи- и восьмичленные гетероциклы, а также (5) – конденсированные, (6) – мостиковые бициклические и (7) – макроциклические азотистые гетероциклы. В каждом разделе показаны основные азотистые гетероциклические структуры и их относительное влияние на этот тип кольца.

N-гетероциклы важны не только из-за их распространенности, но, прежде всего, из-за их химического, биологического и технического значения [5]. Они играют важную роль в биологических исследованиях, таких как противораковые, противовоспалительные, антибактериальные, противовирусные, противоопухолевые, противодиабетические и т.д. В этом исследовании авторы сосредоточились на изучении синтезированных некоторых 5- или 6-кольцевых N-гетероциклических соединений, которые показали противовирусное действие и проявляют активность за последние 5 лет, а также изучение взаимосвязи структуры и активности этих соединений.

Авторы работы [13] показывают, что большинство органических соединений, применяемых в качестве фармацевтических препаратов, или промежуточных продуктов, используемых при их синтезе, содержат гетероциклические фрагменты. Среди них азагетероциклические производные являются привилегированными каркасами в составе биологически активных природных и синтетических молекул. Из-за их высокой важности и большого разнообразия как с точки зрения структуры, так и возможностей применения исследования, направленные на поиск новых методов получения, трансформаций, многогранных характеристик и приложений в различных областях, все еще не теряют своей актуальности. Публикациям открытий, касающихся как химии, так и применимости азот-гетероциклических соединений, посвящено большое количество книг, монографий, журналов и обзоров.

В патенте [6] предложено изобретение, которое относится к азотистому гетероциклическому аминопроизводному, способу его получения и лекарственному средству против ВИЧ-1 на его основе. Аминопроизводное с азотистым гетероциклическим кольцом, предлагаемое в настоящем изобретении, может препятствовать

процессу гидролиза полипротеина-предшественника Gap и Gap-Pol протеазой ВИЧ-1 и обладает высокой ингибирующей активностью в отношении протеазы ВИЧ-1; между тем, описанное азотистое гетероциклическое аминокпроизводное обладает очевидной ингибирующей активностью в отношении диких штаммов ВИЧ-1, устойчивых к лекарственному средству, и штаммов DRV с высокой лекарственной устойчивостью, имеет низкую цитотоксичность и имеет хорошие перспективы применения в качестве лекарств против СПИДа.

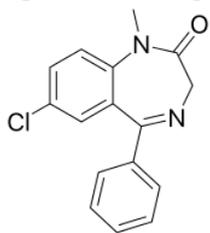


где А – атом кислорода или серы

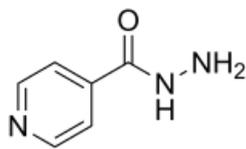
Гетероциклы являются уникальными предшественниками для синтеза различных фармацевтических и агрохимикатов, особенно тех, которые содержат N- или O-фрагменты [17]. Разработка методов получения гетероциклов имеет большое значение в синтезе органических соединений, особенно гетероциклов, встречающихся в природных продуктах. Синтез азотсодержащих и кислородсодержащих гетероциклов, а именно: кумарины, дигидропиримидиноны, имидазолы, изоксазолы и бензимидазолы представляли собой привлекательную и важную работу для химиков, поскольку эти ядра нашли широкое применение в нескольких областях, таких как материаловедение, аналитическая химия и, что наиболее важно, в медицинской химии. Органический синтез был привлечен к разработке новых экологически чистых процедур для достижения целей зеленой химии.

Отмечается [10], что рак является одной из ведущих причин смертности во всем мире. Мутация клетки регулирует гены и белки, вызывающие рак. Хирургия, лучевая терапия и использование противораковых препаратов являются современными методами лечения рака, несмотря на их побочные эффекты. Основная область исследований относится к химии гетероциклов. Цель статьи — обзор последних достижений в области азотсодержащих гетероциклов как возможных химиотерапевтических средств от рака. Более 90% новых лекарственных средств содержат гетероциклические соединения, среди них азотсодержащие гетероциклические соединения проявляют более высокий фармацевтический эффект, чем безазотистые соединения. Азотсодержащие соединения, лежащие в основе открытия лекарств, представляют собой значительную и ценную группу молекул, которые играют главную и жизненно важную роль в метаболизме живых клеток.

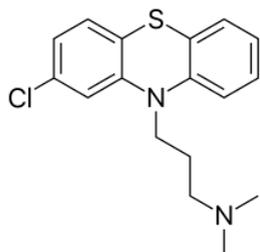
Среди важнейших представителей азотсодержащих гетероциклических соединений, применяемых в синтезе лекарственных препаратов следует отметить следующие:



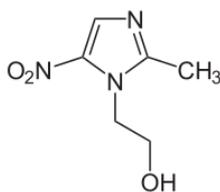
*дiazепам*



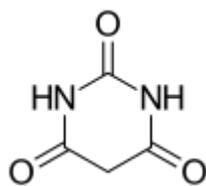
*изониазид*



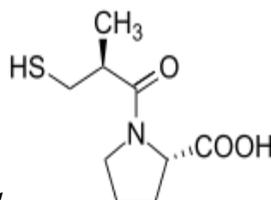
*хлорпромазин*



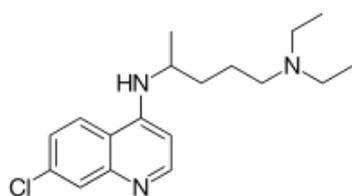
*метронидазол*



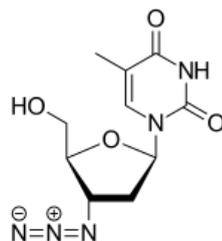
*барбитуровая кислота*



*каптоприл*



*хлорохин*

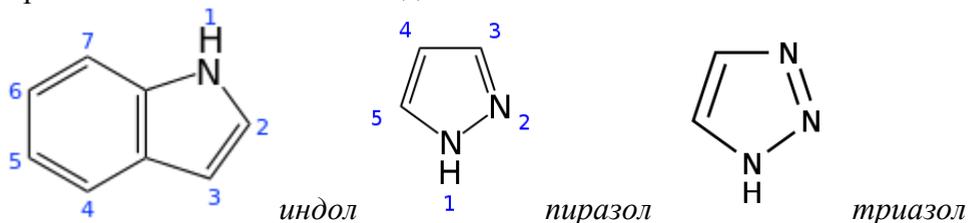


*зидовудин и др.*

В работе [15] показано, что болезнь Альцгеймера (БА) — это вредное нейродегенеративное заболевание, которое со временем прогрессирует. Клинические возможности ограничены и обеспечивают только симптоматическое облегчение пациентам с БА. Поиск эффективных соединений против БА продолжается, некоторые из них уже проходят клинические испытания фазы III, но еще не одобрены. Гетероциклы, содержащие азот, важны для биологических процессов из-за их распространенности в природе, их функции в качестве субъединиц биологических молекул и/или макромолекулярных структур, а также их биологической активности. В настоящем обзоре обсуждаются ранее использованные стратегии, SAR, соответствующие

исследования IN VITRO и IN VIVO, а также истории успеха азотсодержащих гетероциклических соединений в разработке лекарств от БА. Кроме того, авторы предлагают стратегии проектирования и разработки новых мощных малых молекул против БА, которые можно использовать в качестве лечения БА.

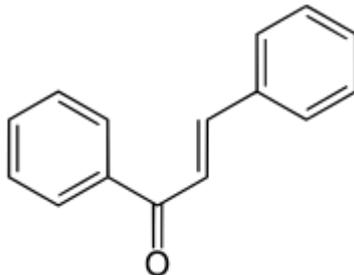
Сообщается [16], что гетероциклическая химия имеет широкий спектр применения в нашей повседневной жизни. Гетероциклические соединения содержат гетероатомы, такие как кислород, азот и сера, в их структуре. Среди этих атомов имеется большое разнообразие гетероциклических фрагментов с азотом в качестве гетероатомов, обладающих значительными физиологическими свойствами и полезными медицинскими применениями. Азотсодержащие гетероциклические соединения считаются важной категорией из-за их широкого терапевтического действия, таких как антибактериальные, противомаларийные, противораковые, противогрибковые, анти-ВИЧ, противовоспалительные и т. д.



В патентах [6,7] описаны соединения, полезные для лечения и профилактики гиперлипемии и атеросклеротических заболеваний, которые обладают эффектом ингибирования биосинтеза триглицеридов в печени и эффектом ингибирования секреции липопротеинов, содержащих аполипопротеин В, из печени (последний эффект является особенно превосходным), не проявляя побочный эффект накопления жира в печени. В структуре этих соединений имеется азотсодержащий гетероциклический фрагмент, обеспечивающий наличие высокой фармацевтической активности соединения.

Отмечается [18], что включение гетероциклических фрагментов в стандартную химическую структуру с биологически активным каркасом стало решающей практикой для создания фармакологически сильных кандидатов на рынке лекарственных препаратов. В настоящее время с использованием гетероциклических каркасов синтезированы многочисленные виды халконов и их производных, особенно халконы, содержащие гетероциклические фрагменты, которые демонстрируют повышенную эффективность и потенциал для производства лекарств в фармацевтическом секторе. В настоящем обзоре основное внимание уделяется последним достижениям в области синтетических подходов и фармакологической активности, такой как антибактериальная,

противогрибковая, противотуберкулезная, антиоксидантная, противомаларийная, противораковая, противовоспалительная, противоязвенная и противофиляриальная активность производных халкона, включающих N-гетероциклические фрагменты либо в А-кольцо, либо в В-образное кольцо.



*ХАЛКОН*

Фторированные гетероциклы привлекли широкое внимание не только в органическом синтезе, но также в фармацевтических и медицинских науках из-за их более высокой биологической активности, чем их нефторированные аналоги. Триазол представляет собой простой пятичленный гетероцикл с тремя атомами азота, присутствующими, как в природных, так и в синтетических молекулах, которые придают широкий спектр биологических свойств, включая, помимо прочего, противораковые, антипролиферативные, ингибирующие, противовирусные, антибактериальные, противогрибковые, противоаллергические и антиоксидантные свойства. Кроме того, сообщалось, что включение фтора в триазол и его производные усиливает их фармакологическую активность, что делает их перспективными кандидатами в лекарственные средства [7].

Из приведенного обзора результатов исследований в области применения азотсодержащих гетероциклических соединений в качестве лекарственных препаратов следует, что эти исследования находятся на пике своей актуальности и продолжают интенсивно развиваться. Синтез новых производных азотсодержащих гетероциклов создает хорошие перспективы для проведения дальнейших систематических исследований в этой области фармацевтики и фармакохимии.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Andleeb A., Tanzeela Q., Sharma P., Jeelani I. A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles // Open Medicinal Chemistry Journal. – 2023. – Vol. 17. – N 1. – pp. 17-34.
2. Depa N., Erothu H. Synthesis and biological active compounds of nitrogen-containing heterocyclic compounds – a review // Rasajan J. Chem. – 2022.3.

3. Frank E., Szollosi G. Nitrogen-Containing Heterocycles as Significant Molecular Scaffolds for Medicinal and Other Applications // *Molecules*. – 2021. – Vol. 26. – N 15. – pp. 4617-4642.
4. Gulati S., Singh R., Sangwan S. A Review on Green Synthesis and Biological Activities of Nitrogen and Oxygen Containing Heterocycles // *Current Organic Chemistry*. – 2023. – Vol. 23. – N 20. – pp. 114-129.
5. Heravi M., Zadsirjan V. Prescribed drugs containing nitrogen heterocycles: an overview // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10. – N 72. – pp. 44247-44311.
6. Hosseinzadeh Z., Ramazani A., Razzaghi-Asi N. Anti-cancer Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds // *Current Organic Chemistry*. – 2018. – Vol. 22. – N 23. – pp. 2256-2279.
7. Kerru N., Gummidi L., Maddila S., Gangu K. A Review on Recent Advances in Nitrogen-Containing Molecules and Their Biological Applications // *Molecules*. – 2020. – Vol. 25. – N 8. – pp. 1909-1921.
8. Kumar A., Singh A., Vijavan V., Naik J. Nitrogen Containing Heterocycles as Anticancer Agents: A Medicinal Chemistry Perspective // *Pharmaceuticals*. – 2023. – Vol. 16. – N 2. – pp. 299-316.
9. Kumar Sh., Maddeboina K., Bachu R., Boddu S.H. Pivotal role of nitrogen heterocycles in Alzheimer's disease drug discovery // *Drug Discovery Today*. – 2022. – Vol. 27. – N 10. – pp. 103322-103341.
10. Mermer A., Keles T., Sirin Y. Recent studies of nitrogen containing heterocyclic compounds as novel antiviral agents: A review // *Bioorganic Chemistry*. – 2021. – Vol. 114. – N 1. – pp. 105076-105089.
11. Mezgebe K., Metaku Y., Mulugeta E. Synthesis and Pharmacological Activities of Chalcone and Its Derivatives Bearing *N*-Heterocyclic Scaffolds: A Review // *ACS Omega*. – 2023. – Vol. 8. – N 22. – pp. 19194-19211.
12. Pat. CN 113277911B. 2008. Nitrogen heterocyclic ring amino derivative, preparation method thereof and anti-HIV-1 drug.
13. Pat. 1180514A4. EP. 2000 Nitrogen-containing heterocyclic compounds and benamide compounds and drugs containing the same / Ohkura N., Hiraiwa Y., Matsushima T., Sasaki K.
14. Pat. 2000061556. WO. 2000 Nitrogen-containing heterocyclic compounds and benamide compounds and drugs containing the same / Ohkura N., Hiraiwa Y., Matsushima T., Sasaki K.
15. Sahu Ch., Chaurasiya A., Chawia P.A. Nitrogen-containing heterocycles as topoisomerase II inhibitors for targeting cancer: Recent updates // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. - 2023. – Vol. 60. – N 6. – pp. 899-928.
16. Sharma P., Andleeb A., Kumar M. A Review: Medicinally Important Nitrogen Sulphur Containing Heterocycles // *Open Medicinal Chemistry Journal*. – 2023. – Vol. 17. – N 1. – pp. 71-89.

17. Ullah I., Ilyas M., Omer M., Alamzeb M. Fluorinated triazoles as privileged potential candidates in drug development—focusing on their biological and pharmaceutical properties // *Front in Chem.* – 2022. – Vol. 10. – pp. 142-153.

18. Vitaku E., Smith D., Njardarson J. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals // *J. Med. Chem.* – 2014. – Vol. 57. – N 24. – pp. 10267-10274.

## REFERENCES

1. Andleeb A., Tanzeela Q., Sharma P., Jeelani I. A Review on The Medicinal And Industrial Applications of N-Containing Heterocycles // *Open Medicinal Chemistry Journal.* – 2023. – Vol. 17. – N 1. – pp. 17-34.

2. Depa N., Erothu H. Synthesis and biological active compounds of nitrogen-containing heterocyclic compounds – a review // *Rasajan J. Chem.* – 2022.3

3. Frank E., Szollosi G. Nitrogen-Containing Heterocycles as Significant Molecular Scaffolds for Medicinal and Other Applications // *Molecules.* – 2021. – Vol. 26. – N 15. – pp. 4617-4642.

4. Gulati S., Singh R., Sangwan S. A Review on Green Synthesis and Biological Activities of Nitrogen and Oxygen Containing Heterocycles // *Current Organic Chemistry.* – 2023. – Vol. 23. – N 20. – pp. 114-129.

5. Heravi M., Zadsirjan V. Prescribed drugs containing nitrogen heterocycles: an overview // *RSC Advances.* – 2020. – Vol. 10. – N 72. – pp. 44247-44311.

6. Hosseinzadeh Z., Ramazani A., Razzaghi-Asi N. Anti-cancer Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds // *Current Organic Chemistry.* – 2018. – Vol. 22. – N 23. – pp. 2256-2279.

7. Kerru N., Gummidi L., Maddila S., Gangu K. A Review on Recent Advances in Nitrogen-Containing Molecules and Their Biological Applications // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25. – N 8. – pp. 1909-1921.

8. Kumar A., Singh A., Vijavan V., Naik J. Nitrogen Containing Heterocycles as Anticancer Agents: A Medicinal Chemistry Perspective // *Pharmaceuticals.* – 2023. – Vol. 16. – N 2. – pp. 299-316.

9. Kumar Sh., Maddeboina K., Bachu R., Boddu S.H. Pivotal role of nitrogen heterocycles in Alzheimer's disease drug discovery // *Drug Discovery Today.* – 2022. – Vol. 27. – N 10. – pp. 103322-103341.

10. Mermer A., Keles T., Sirin Y. Recent studies of nitrogen containing heterocyclic compounds as novel antiviral agents: A review // *Bioorganic Chemistry.* – 2021. – Vol. 114. – N 1. – pp. 105076-105089.

11. Mezgebe K., Metaku Y., Mulugeta E. Synthesis and Pharmacological Activities of Chalcone and Its Derivatives Bearing *N*-Heterocyclic Scaffolds: A Review // *ACS Omega.* – 2023. – Vol. 8. – N 22. – pp. 19194-19211.

12. Pat. CN 113277911B. 2008. Nitrogen heterocyclic ring amino derivative, preparation method thereof and anti-HIV-1 drug
13. Pat. 1180514A4. EP. 2000 Nitrogen-containing heterocyclic compounds and benamide compounds and drugs containing the same / Ohkura N., Hiraiwa Y., Matsushima T., Sasaki K.
14. Pat. 2000061556. WO. 2000 Nitrogen-containing heterocyclic compounds and benamide compounds and drugs containing the same / Ohkura N., Hiraiwa Y., Matsushima T., Sasaki K.
15. Sahu Ch., Chaurasiya A., Chawia P.A. Nitrogen-containing heterocycles as topoisomerase II inhibitors for targeting cancer: Recent updates // Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2023. – Vol. 60. – N 6. – pp. 899-928.
16. Sharma P., Andleeb A., Kumar M. A Review: Medicinally Important Nitrogen Sulphur Containing Heterocycles // Open Medicinal Chemistry Journal. – 2023. – Vol. 17. – N 1. – pp. 71-89.
17. Ullah I., Ilyas M., Omer M., Alamzeb M. Fluorinated triazoles as privileged potential candidates in drug development—focusing on their biological and pharmaceutical properties // Front in Chem. – 2022. – Vol. 10. – pp. 142-153.
18. Vitaku E., Smith D., Njardarson J. Analysis of the Structural Diversity, Substitution Patterns, and Frequency of Nitrogen Heterocycles among U.S. FDA Approved Pharmaceuticals // J. Med. Chem. – 2014. – Vol. 57. – N 24. – pp. 10267-10274.

#### ***Информация об авторе***

***Г.В. Алишанбейли*** – докторант, институт химии присадок им. академика А.М. Гулиева МНО Азербайджана;

***Э.Р. Бабаев*** – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории «Защитные органические соединения», институт химии присадок им. академика А.М. Гулиева МНО Азербайджана.

#### ***Information about the author***

***G.V. Alishanbeyli*** – doctoral student, Institute of Chemistry of Additives MES of Azerbaijan;

***E.R. Babayev*** – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory «Protective organic compounds» MES of Azerbaijan.

*Статья поступила в редакцию 01.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 01.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.563.13:66.095.1

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-59-71

### АЦИЛИРОВАНИЕ КРЕЗОЛОВ

*Гюльшан Джаббар гызы Гасанова<sup>1</sup>, Чингиз Князь оглу Расулов<sup>2</sup>,  
Гюнай Заман гызы Гейдарли<sup>3</sup>*

*<sup>1,2,3</sup>Институт нефтехимических процессов Министерства науки и  
образования Азербайджана, Баку, Азербайджан  
gulwen.hesenova@inbox.ru*

**Аннотация.** Крезолы являются широко распространенными гомологами фенола и могут быть как природными, так и синтетическими. Они обычно встречаются в твердом или жидком состоянии, поскольку их температура плавления, как правило, близка к комнатной температуре. Они имеют характерный запах, свойственный для других фенолов, напоминающий запах каменноугольной смолы. Их название происходит от аддукта фенола и их традиционного источника – креозота. Крезолы являются предшественниками или синтетическими промежуточными продуктами для других соединений и материалов, включая пластмассы, пестициды, фармацевтические препараты и красители. Очень важное значение имеет реакция ацилирования крезолов. В этой работе нами рассмотрены результаты исследований в области реакции ацилирования крезолов.

**Ключевые слова:** крезолы, изомеры крезола, ацилирование крезола, ацилированные производные крезолов

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Науки Азербайджана, Грант № АЕФ-МГС-2024-2(50)-16/11/4-М-11.

**Для цитирования:** Гасанова Г.Д., Расулов Ч.К., Гейдарли Г.З. Ацилирование крезолов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 59-71.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

### ACYLATION OF CRESOLS

*Gulshen Djabbar Gasanova<sup>1</sup>, Rasulov Chingiz Qnyaz<sup>2</sup>, Gunay Zaman Heydarli<sup>3</sup>*

*<sup>1,2,3</sup>Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku  
gulwen.hesenova@inbox.ru*

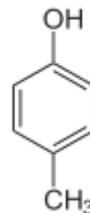
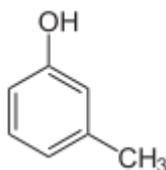
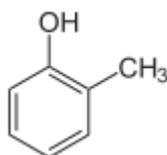
**Abstract.** Cresols are common homologues of phenol and can be either natural or synthetic. They are usually found in solid or liquid form, as their melting point is usually close to room temperature. They have a characteristic odor, similar to other phenols, reminiscent of coal tar. Their name comes from the phenol adduct and their traditional source, creosote. Cresols are precursors or synthetic intermediates for other compounds and materials, including plastics, pesticides, pharmaceuticals, and dyes. Of great importance is the acylation reaction of cresols. In this paper, we review the results of research in the field of the acylation reaction of cresols.

**Key words:** cresols, cresol isomers, acylation of cresol, acylated derivatives of cresols

**Acknowledgments:** the work was carried out with the financial support of the Azerbaijan Science Foundation, Grant no. AEF-NGC-2024-2(50)-16/11/4- M-11.

**For citing:** Gasanova G.D., Rasulov Ch.Q., Heydarli G.Z. Acylation of cresols // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 59-71.

Крезóлы (метилфенолы) представляют собой органические ароматические соединения, молекула которых состоит из бензольного кольца, в котором один водород замещён метильной группой, второй – гидроксильной группой. Существуют *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеры – бесцветные кристаллы или жидкости. Крезолы хорошо растворимы в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле, хлороформе, ацетоне; растворимы в воде, растворах щелочей (с образованием солей-крезолятов). Подобно фенолу, крезолы являются слабыми кислотами



*о-крезол*

*м-крезол*

*п-крезол*

Крезолы легко вступают в реакции электрофильного замещения, конденсации, например с альдегидами. *Пара*-крезол окисляется оксидами Pb, Mn или Fe до *пара*-гидроксibenзойной кислоты, более сильными окислителями — до хинона или гидрохинона. При каталитическом восстановлении превращается в метилциклогексанолы и метилциклогексаноны.

Изомеры крезола при смешении с хлорной водой в присутствии NH<sub>3</sub> образуют окрашенные соединения: *орто*-крезол даёт жёлто-бурую окраску, переходящую в зеленоватую, *мета*-крезол – зелёную, переходящую в темно-жёлтую, *пара*-крезол – тёмно-жёлтую, переходящую в оранжевую или красную. Техническая смесь *орто*-, *мета*- и *пара*-крезола называется трикрезолом. Трикрезол – светло-жёлтая или бесцветная жидкость, имеющая характерный запах.

Используются в качестве растворителей или промежуточных веществ при органическом синтезе. Крезолы применяют при производстве или лабораторном получении ароматических соединений, антисептиков, красителей, синтетических резин, горюче-смазочных материалов, фенолоформальдегидной и других смол, инсектицидов, фунгицидов и гербицидов и медицинских препаратов.

Также является сильнодействующим антисептиком широкого действия. Используется главным образом в виде мыльных растворов для общей дезинфекции (лизол). В малых концентрациях иногда применяется как консервант растворов для инъекций. Входят в состав препаратов «Ферезол» (трикрезол) и «Веррукацид» (метакрезол), которые применяются как местнонекротизирующее и мумифицирующее средство при удалении папиллом и некоторых других новообразований кожи.

*о*-Крезол имеет следующие физико-химические свойства: плотность 1,05 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 29,8<sup>0</sup>С, температура кипения 191<sup>0</sup>С.

*м*-Крезол имеет следующие физико-химические свойства: плотность 1,03 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 11,8<sup>0</sup>С, температура кипения 202<sup>0</sup>С.

*п*-Крезол имеет следующие физико-химические свойства: плотность 1,02 г/см<sup>3</sup>, температура плавления 35,5<sup>0</sup>С, температура кипения 201,9<sup>0</sup>С.

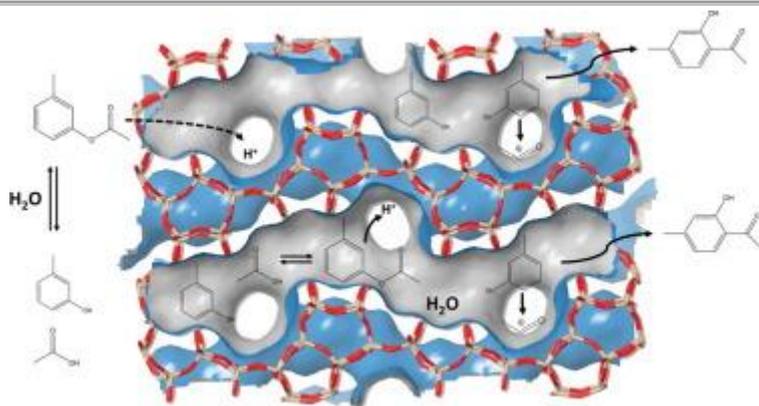
Ацилирование фенольных соединений по Фриделю-Крафтсу карбоновыми кислотами, катализируемое цеолитами кислот Бренстеда, представляет собой интересную реакцию, которая может найти применение в производстве топлива и химикатов из возобновляемого сырья [4]. Механизм прямого ацилирования *м*-крезола уксусной кислотой на протонных цеолитах и роль, которую удерживающая

среда может оказывать на скорость реакции и селективность продукта, представляют собой темы, представляющие актуальный интерес. В этой работе авторы оценивают эту реакцию при различных условиях на катализаторах H-ZSM-5 с различной плотностью кислотных центров. Разделив влияние некоторых явлений – диффузии и дезактивации катализатора – авторы смогли оценить истинную кинетику этой реакции. Обнаружено, что в отсутствие растворителя на реакцию на цеолитах H-ZSM-5 в обычно изучаемых условиях ( $Si/Al = 40$ ) при  $250^{\circ}C$  часто влияет диффузия реагентов к активным центрам. За счет дальнейшего уменьшения плотности активных центров и работы в бездиффузионных условиях истинный активационный барьер для образования ацетофенона (2-гидроксил-4-метилацетофенона), полученного на H-ZSM-5 в условиях поверхностного насыщения, является относительно низким (41 кДж/моль). Это значение гораздо ниже, чем барьер, связанный с дегидратацией карбоновой кислоты с образованием поверхностных ацильных частиц, если этому не способствует образование промежуточных сложноэфирных форм.

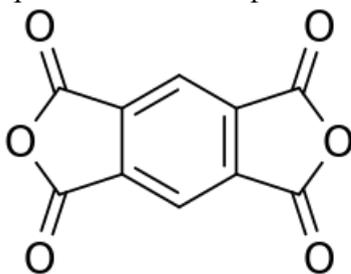
На основании кинетического анализа реакции предполагается, что образование иона ацилия из адсорбированного *m*-толилацетата является лимитирующей стадией. Однако подача промежуточного сложного эфира, т.е. *m*-толилацетата, в качестве ацилирующего агента приводит к снижению скорости по сравнению с теми, в которых ацилирующим агентом является уксусная кислота. Этот результат показывает, что диффузия *m*-толилацетата происходит медленно и что кинетически значимый эфир образуется в пределах пор цеолита.

При одновременной подаче воды с *m*-толилацетатом авторы обнаружили, что объемистый эфир гидролизуеться с образованием более мелких молекул, которые быстрее диффундируют внутри пор цеолита и впоследствии повышают скорость реакции. Парофазное ацилирование *m*-крезола уксусной кислотой на цеолите H-Beta с низкой плотностью кислотных центров подтверждает роль активного промежуточного эфира в ускорении скорости образования ацилированного продукта.

Дезактивация катализатора в ходе реакции увеличивается с увеличением парциального давления уксусной кислоты даже в кинетическом режиме нулевого порядка, при котором парциальное давление образующегося газообразного кетена остается постоянным. Этот результат указывает на то, что основной причиной дезактивации является не этот обычный предшественник кокса, а скорее более объемистые соединения, образующиеся при последующей этерификации уксусной кислоты ацилированным продуктом (например, 2-гидрокси-4-метилацетофеноном).



Экспериментально изучено ацилирование *o*-крезола пиромеллитовым диангидридом (ПМДА) [9]. Определены оптимальные условия реакции ацилирования *o*-крезола ПМДА. Синтез проводили в расплаве *o*-крезола при 120°C в течение 30 ч при мольном соотношении реагентов ПМДА : *o*-крезол : SnCl<sub>4</sub> = 1,0 : 4,1 : 2,0. Выход 3,3,7,7-тетракис(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды составляет 62,0% от теоретического значения. Строение целевого продукта синтеза подтверждено инструментальными методами: элементным анализом; тонкослойная хроматография (ТСХ); УФ, ИК и ЯМР 1H спектроскопия; ДСК; и высокоэффективная жидкостная хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ/МС). Выявленные свойства 3,3,7,7-тетракис(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитиды позволяют рекомендовать его в качестве индикатора для оценки нефтяных месторождений.



пиромеллитовый диангидрид

Сообщается [3], что реакция Ненки, включающая конденсацию органической кислоты и фенола в присутствии безводного хлорида цинка не достаточно изучена в отношении крезолов. Из трех крезолов только с *m*-крезолом, реакцию пробовали использовать с пропионовой и масляной кислотами, а также с их 4-ацилпроизводными. Конденсация *o*- и *n*-крезолов с уксусной, пропионовой и масляной кислотами была изучена по условиям реакции Ненки. Также авторы работы пытались изучить взаимодействие между *m*-крезолом и уксусной кислотой. В последнем случае был получен 4-ацетил-*m*-

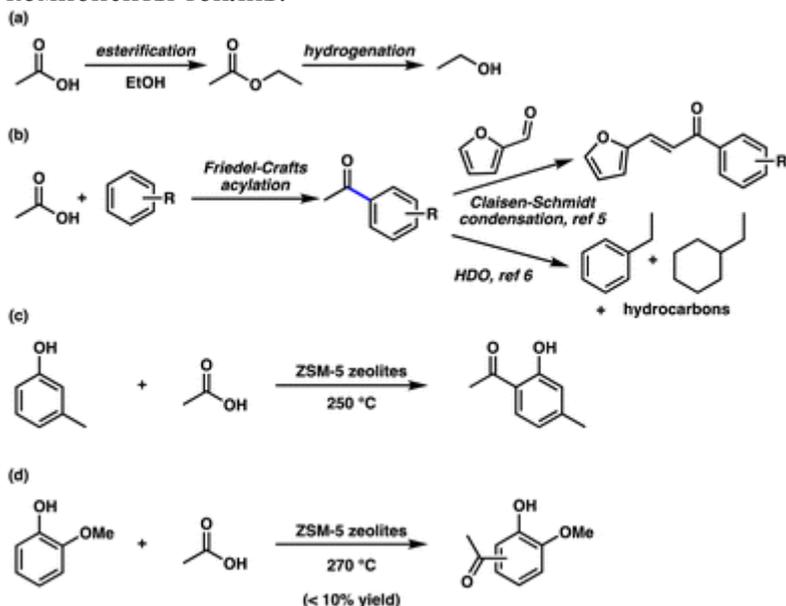
крезол. С *o*-крезолом были получены как *o*-, так и *n*-замещенные производные в разных соотношениях, тогда как в случае *n*-крезола только 5-ацильное производное является продуктом реакции. Во всех случаях выходы варьируются в зависимости от продолжительности нагревания и каждая реакция имеет свой оптимальный период для максимального выхода. Можно отметить, что в описанных выше конденсациях выходы несколько ниже, чем полученные изомеризацией соответствующих сложных эфиров фенола по реакции Фриса.

В работе [15] показано, что следовое количество цинковой пыли может способствовать мгновенному количественному ацилированию большого количества функционализированных фенолов, тиофенолов, аминов и спиртов с ацилхлоридами в условиях отсутствия растворителя при 25°C. Катализатор может быть восстановлен и переработан, что делает процедуру потенциально полезной для промышленного применения. Показано, что в случае *n*-крезола реакция протекает в течении 4 с 94%-ным выходом *n*-метилфенилбензоата (т. плавл. 71°C), а в случае *m*-крезола реакция протекает в течении 50 с 92%-ным выходом *m*-метилфенилбензоата (т. плавл. 54°C).

Синтез фенольных эфиров эквимолекулярными количествами фенолов и различных алканоилхлоридов в присутствии водного раствора гидроксида натрия в двухфазной системе (по 20 мл 10% NaOH и дихлорметана, соответственно) повторно исследовали в условиях ПТК (10 ммоль хлорида тетрабутиламония, БНЦ) [1]. Этерификация завершилась в течение нескольких минут, и полученный эфир имел высокую чистоту. Например, фенилацетат получали количественно при 0°C за 5 минут с использованием стехиометрического количества БНЦ. Эта процедура ацилирования технически проста и не требует безводных условий. Бимолекулярная электрофильная атака алканоилхлорида ионной парой в органической фазе, которая образовалась между катионом четвертичного аммония и феноксид-аниона, должна быть стадией, определяющей скорость, поскольку график логарифма относительных констант скорости различных стадий зависимости алканоилхлоридов от констант полярных заместителей Тафта (с учетом стерических констант  $E_s$ ) дали хорошую линейную зависимость. Авторы нашли простой, быстрый, удобный, легко разделяемый и эффективный метод синтеза фенольных эфиров ПТК.

Известно, что биомасла, полученные методом быстрого пиролиза, содержат множество кислородсодержащих компонентов, включая уксусную кислоту и муравьиную кислоту [13]. Однако эти кислоты, присутствующие в биомаслах, полученных методом быстрого пиролиза, ответственны за нестабильность и коррозионную активность

масел. Хотя эти кислоты были удалены из бионефти, полученной в результате быстрого пиролиза, путем этерификации спиртами с образованием ацетатов, эти ацетаты не могли быть преобразованы в соединения с подходящим количеством атомов углерода, необходимым для использования в качестве топлива. В данной работе были проведены реакции ацилирования Фриделя–Крафтса с целью удаления уксусной кислоты с образованием ацетофенонов, которые содержат более восьми атомов углерода и могут превращаться в ценные компоненты топлив.



В работе [5] трехмерные мезопористые ферросиликатные материалы каркасного типа с различными соотношениями  $n \text{ Si} / n \text{ Fe}$  были получены с помощью техники мягкого шаблонирования с использованием бромида цетилтриэтиламмония в качестве поверхностно-активного вещества в сильноокислой среде. Все материалы были явно охарактеризованы с помощью AAS, XRD, адсорбции  $\text{N}_2$  и XPS. Исследована каталитическая активность этих катализаторов в изопропилировании *m*-крезола и ацилировании толуола, и результаты сравниваются с одномерными мезопористыми катализаторами. Также изучалось влияние различных параметров реакции, таких как температура реакции и соотношение подачи реагентов. Среди этих катализаторов FeSBA-1(36) показал отличную конверсию как *m*-крезола, так и толуола по сравнению с одномерными мезопористыми катализаторами.

Каталитическая активность мезопористых (Al)MCM-41 и (Al,Zn)MCM-41 катализаторов оценивалась при парофазном ацилировании *m*-крезола этилацетатом [10]. Условия реакции (температура, соотношение сырья и весовые часы) пространственная

скорость (WHSV)) были оптимизированы для достижения высокого выхода 4,7-диметилкумарина, который образуется в результате ацилирования кольца «в одном реакторе» с последующей этерификацией и последующей внутримолекулярной конденсацией полученного *m*-ацилкрезола.

Отмечается [6], что реакции ацилирования Фриделя-Крафтса играют важную роль в производстве ароматических кетонов, которые используются в качестве промежуточных продуктов или продуктов в тонком химическом синтезе. Молекулярные сита являются высокоактивными и селективными катализаторами с промышленным потенциалом для реакций ацилирования. Цеолиты являются катализаторами выбора, когда селективность формы влияет на преимущественное образование некоторых продуктов, в то время как высокие конверсии достигаются по сравнению с мезопористыми катализаторами с повышенными скоростями диффузии реагентов и продуктов. В этом мини-обзоре авторы фокусируются на понимании взаимосвязи между структурой молекулярного сита, типом и концентрацией кислотных участков и активностью/селективностью в различных ацилированиях ароматических и олефиновых углеводородов. Продукты этих реакций ацилирования являются важными соединениями для фармацевтической промышленности, отдушек и вкусовых веществ, красителей, полимеров, агрохимикатов и других применений.

$P_2O_5/H_3PO_4$  (PPA) оказался эффективным новым реагентом для исследования механизма реакций ацилирования и перегруппировки Фриса производных ацилоксибензола, а также реакции прямого ацилирования производных фенола карбоновыми кислотами [12]. Реакции протекают гладко в присутствии ФПК и обладают высокой селективностью в отношении получения *орто*-изомеров гидроксиарилкетон. Таким же образом авторы исследовали влияние *орто*-, *мета*- и *пара*-заместителей на реакции ацилирования производных бензойной кислоты, а также перегруппировку Фриса в ПФК.

Был разработан высокоэффективный метод, не содержащий растворителей, с использованием экологически чистого гетерогенного хлорида кобальта многократного использования в качестве катализатора в условиях окружающей среды для *O*-ацилирования различных спиртов и производных фенолов ацетилхлоридом с отличным выходом за короткое время реакции. Катализатор многократно перерабатывается без потери каталитической активности [2].

Использование метансульфоновой кислоты (МСА) в качестве кислоты Бренстеда для прямого *орто*-ацилирования фенолов и нафтолов оказывается удобным и более простым в оформлении

способом для получения различных гидроксиарилкетонов. Этот путь является региоселективным и приводит к получению *орто*-С-ацилированных продуктов с удовлетворительным выходом [9]. Реакции без растворителя, оказались экологически безопасными с точки зрения более быстроты и экологической чистоты и более высоких выходов целевых продуктов. Влияние температуры, соотношения реагентов и количества катализатора на выход аддукта были исследованы в работе. Однако после 10-18-минутной реакции при 60-100°C была достигнута селективность по отношению к более чем 98% продуктов *орто*-ацилирования. Этот метод представляет собой экологически безопасный путь ацилирования, поскольку МСА представляет собой биоразлагаемую кислоту, которую можно легко отделить от реакционной смеси декантацией.

В еще одной работе [9] было обнаружено, что  $P_2O_5/SiO_2$  является новым эффективным реагентом в перегруппировке Фриса ацилоксибензола или нафталина для прямых реакций ацилирования производных фенола и нафтола карбоновыми кислотами под действием микроволнового облучения в средах, не содержащих растворителей.

Газофазное ацелирование производных фенолов ионами  $CH_3CO^+$  в результате  $\gamma$ -радиолиза смесей  $CH_3F/CO$  исследовалось в диапазоне давлений от 380 до 760 Торр и в присутствии газообразного основания ( $NH_3$ ) [7, 14]. При более высоких давлениях системы конкуренция между нуклеофильными центрами *n*-типа и  $\pi$ -типа амбидентных субстратов кинетически контролируется и смещается в пользу *О*-ацелирования, о чем свидетельствует преобладающее (от ~80 до ~97%) образование арилацетатов по отношению к изомерным гидроксиацетофенонам. Содержание ацелированных по кольцу продуктов отражает электрофильный характер и замечательную позиционную селективность иона  $CH_3CO^+$ , который дает преимущественно *о*- и *п*-гидроксиацетофеноны в пропорциях, зависящих от общего давления и присутствия  $NH_3$ . Фактически, *О*-, как и *о*-ацелированные субстраты, более стабильны, чем другие изомерные ионные промежуточные соединения, на что указывает их повышенный выход при самом низком используемом общем давлении (380 Торр) в условиях повышенного термодинамического контроля продуктов. Результаты исследований, проведенных в присутствии мезитилена в качестве исходной подложки, позволяют детн. шкалы реакционной способности газофазного ацелирования от *п*-ксилола до 2,6-ксиленола, эта шкала характеризуется значениями в диапазоне более 3 порядков. Сравнение газофазного ацелирования ионов  $CH_3CO^+$  с соответствующими реакциями, протекающими в растворах, не обнаруживает принципиальных механистических различий, реакционная способность и селективность свободных ионов ацелия в

газовой фазе демонстрируют существенные аналогии с таковыми для ацетилирующих реагентов, образующихся в низкополярных средах.

В работе [16] были приготовлены *o*-крезолформальдегидная смола (ОК) и пять видов ацетилованных ОК (АС-Х-ОК; Х — степень ацетилирования). Для каждой смолы определяли  $\Theta$ -температуру методом Шульца-Флори, а конформацию их молекул как в тетрагидрофуране (ТГФ), так и в  $\Theta$ -растворителе оценивали по значениям показателей степени в уравнениях Марка-Хаувинка-Сакурады. Влияние степени ацетилирования на показатель степени было незначительным в ТГФ, но заметным в  $\Theta$ -растворителе. В ТГФ молекулярные цепи этих смол относительно вытянуты, поскольку водородная связь между фенольными гидроксильными группами формируется неплотно. Однако в  $\Theta$ -растворителе молекулярная конформация компактна, и считается, что смолы образуют псевдосшитую сетчатую структуру за счет меж- и/или внутримолекулярных водородных связей. Уравнение Марка-Хаувинка-Сакурады для АС-100-ОК в 2-этоксизтанолу при 92,0°C оказалось равным  $[\eta]_0 = 0,0773 \bar{M}_n^{0,50n}$ , где  $[\eta]_0$  – предельное число вязкости при  $\Theta$ -условии, а  $\bar{M}_n$  – среднечисловая молекулярная масса. Невозмущенный размер  $\langle r_{20} \rangle / \bar{M}_n^{1/2}$ ,  $\langle r_{20} \rangle$  – невозмущенное среднеквадратичное расстояние между концами, для АС-100-ОК оказался равным  $0,659 \times 10^{-8}$  см/г.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Afzal M.P., Muthukurpaalya M., Reddy Bh., Krishnappa M. Zinc dust: An extremely active and reusable catalyst in acylation of phenols, thiophenol, amines and alcohols in a solvent-free system // *European Journal of Chemistry*. – 2010. – Vol. 1. – N4. – pp. 123-128.
2. Bejblova M., Prochazkova D., Cejka J. Acylation Reactions over Zeolites and Mesoporous Catalysts // *ChemSusChem*. – 2009. – Vol. 2. – N6. – pp. 486-499.
3. Beri R.M., Gakhar K.L., Rao P.S. Nenckis reaction with cresols // *Papers of Forest Research Institute of Dehra Dun*. – 1950. – pp. 1-4.
4. Chatfield D.A., Bursley M. Gaseous ionic acetylation of cresols // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1975. – Vol. 97. – N13. – pp. 3600-3603.
5. Chau H.K., Resasco D.E., Do Ph., Crossley S.P. Acylation of *m*-cresol with acetic acid supported by in-situ ester formation on H-ZSM-5 zeolites // *Journal of Catalysis*. – 2022. – Vol. – 406. – N 2. – pp. 48-55.
6. Eshghi H., Rafie M., Gordi Z., Bohloli M. Improvement of selectivity in the Fries rearrangement and direct acylation reactions by means of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> under microwave irradiation in solvent-free media // *J. Chem. Research (S)*. 2003. N 2. pp. 763-765.

7. Hashimoto I., Kawaji T., Mitoma Y., Simion C., Ishimoto K. OAcylation mechanism of p-substituted phenols with various alkanoyl chlorides under phase transfer catalysis conditions // *Revue Roumaine de Chimie.* – 2004. – Vol. 49. – N 2. – pp. 149-155.
8. Gholizadeh M. A study of probing the mechanism of acylation reactions and fries rearrangement by polyphosphoric acid (PPA) // *International Journal of Applied Chemistry.* – 2007. – Vol. 3. – N 2. pp. 141-147.
9. Kim H-B., Dutta P.K., Lee D-H., Han S-J. A mild synthetic strategy for removing acetic acid from fast pyrolysis-derived bio-oils utilizing Friedel–Crafts acylation reactions // *Energy Adv.* – 2022. – N 1. – pp. 980-983.
10. Mulla Sh., Inamdar S., Pathan M., Chavan S. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // *Open Journal of Synthesis, Theory and Applications.* 2012. – N 1. – pp. 31-35.
11. Naeimi H., Raesi A., Moradian M. Solvent-free direct *ortho* C-acylation of phenolic systems by methanesulfonic acid as catalyst // *Iranian Journal of Catalysis,* 2011. – Vol. 1. – N 2. – pp. 65-70.
12. Nekhoroshev V.P., Knyazev A.S., Nifantsev I.E. Acylation of *o*-Cresol with Pyromellitic Dianhydride // *Petroleum Chemistry.* – 2019. – Vol. 59. – pp. 1240-1244.
13. Shanmugapriya K., Palanichamy M., Veerappan V., Murugesan V. Vapour phase reaction of m-cresol and ethyl acetate over MCM-41 molecular sieves: One-pot synthesis of coumarin derivatives // *Microporous and mesoporous Materials.* – 2006. – N 5. – pp. 31-39.
14. Speranza M. Gas-phase acylation reactions. Acetylation of phenols by radiolytic acetylum ( $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ) ions // *Radiochimica Acta.* – 1981. – Vol. 28. – pp. 87-92.
15. Veeparran V., Justus J., Vinu A. Three dimensional mesoporous FeSBA-1 catalysts for alkylation and acylation of aromatics // *Nanoporous Materials.* – 2008. – N 2. pp. – 37-46.
16. Yamagishi T-A., Kumagai H., Hasegawa T., Nakamoto Y., Ishida Sh. Influence of the degree of acetylation of *o*-cresol resin on its molecular conformation in solution // *Polymer International.* – 1995. – Vol. 46. – N 4. – pp. 333-338.

## REFERENCES

1. Afzal M.P., Muthukurpaalya M., Reddy Bh., Krishnappa M. Zinc dust: An extremely active and reusable catalyst in acylation of phenols, thiophenol, amines and alcohols in a solvent-free system // *European Journal of Chemistry.* – 2010. – Vol. 1. – N 4. – pp. 123-128.
2. Bejblova M., Prochazkova D., Cejka J. Acylation Reactions over Zeolites and Mesoporous Catalysts // *ChemSusChem.* – 2009. – Vol. 2. – N6. – pp. 486-499.

3. Beri R.M., Gakhar K.L., Rao P.S. Nenckis reaction with cresols // Papers of Forest Research Institute of Dehra Dun. – 1950. – pp. 1-4.
4. Chatfield D.A., Bursey M. Gaseous ionic acetylation of cresols // J. Amer. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97. – N 13. – pp. 3600-3603.
5. Chau H.K., Resasco D.E., Do Ph., Crossley S.P. Acylation of m-cresol with acetic acid supported by in-situ ester formation on H-ZSM-5 zeolites // Journal of Catalysis. – 2022. – Vol. 406. – N 2. – pp. 48-55.
6. Eshghi H., Rafie M., Gordi Z., Bohloli M. Improvement of selectivity in the Fries rearrangement and direct acylation reactions by means of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> under microwave irradiation in solvent-free media // J. Chem. Research (S). – 2003. – N 2. – pp. 763-765.
7. Hashimoto I., Kawaji T., Mitoma Y., Simion C., Ishimoto K. OAcylation mechanism of p-substituted phenols with various alkanoyl chlorides under phase transfer catalysis conditions // Revue Roumaine de Chimie. – 2004. – Vol. 49. – N 2. – pp. 149-155.
8. Gholizadeh M. A study of probing the mechanism of acylation reactions and fries rearrangement by polyphosphoric acid (PPA) // International Journal of Applied Chemistry. – 2007. – Vol. 3. – N 2. pp. 141-147.
9. Kim H-B., Dutta P.K., Lee D-H., Han S-J. A mild synthetic strategy for removing acetic acid from fast pyrolysis-derived bio-oils utilizing Friedel-Crafts acylation reactions // Energy Adv. – 2022. – N 1. – pp. 980-983.
10. Mulla Sh., Inamdar S., Pathan M., Chavan S. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // Open Journal of Synthesis, Theory and Applications. – 2012. – N 1. – pp. 31-35.
11. Naeimi H., Raesi A., Moradian M. Solvent-free direct *ortho* C-acylation of phenolic systems by methanesulfonic acid as catalyst // Iranian Journal of Catalysis, 2011. – Vol. 1. – N 2. – pp. 65-70.
12. Nekhoroshev V.P., Knyazev A.S., Nifantsev I.E. Acylation of *o*-Cresol with Pyromellitic Dianhydride // Petroleum Chemistry. – 2019. – Vol. 59. – pp. 1240-1244.
13. Shanmugapriya K., Palanichamy M., Veerappan V., Murugesan V. Vapour phase reaction of m-cresol and ethyl acetate over MCM-41 molecular sieves: One-pot synthesis of coumarin derivatives // Microporous and mesoporous Materials. 2006. N 5. pp. 31-39.
14. Speranza M. Gas-phase acylation reactions. Acetylation of phenols by radiolytic acetylum (CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>) ions // Radiochimica Acta. – 1981. – Vol. 28. – pp. 87-92.
15. Veeparran V., Justus J., Vinu A. Three dimensional mesoporous FeSBA-1 catalysts for alkylation and acylation of aromatics // Nanoporous Materials. – 2008. – N 2. – pp. 37-46.
16. Yamagishi T-A., Kumagai H., Hasegawa T., Nakamoto Y., Ishida Sh. Influence of the degree of acetylation of *o*-cresol resin on its

molecular conformation in solution // Polymer International. – 1995. – Vol. 46. – N 4. – pp. 333-338.

### ***Информация об авторе***

***Г.Дж. Гасанова*** – канд. хим. наук, вед. науч.сотр. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана;

***Ч.К. Расулов*** – д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана;

***Г.З. Гейдарли*** – докторант, ст. науч. сотр. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана

### ***Information about the author***

***G.D. Gasanova*** – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan;

***Ch.Q. Rasulov*** – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan;

***G.Z. Heydarli*** – doctoral student, leading researcher of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan.

*Статья поступила в редакцию 02.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 02.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.651:66.095.1

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-72-78

### АЦИЛИРОВАНИЕ НАФТОЛОВ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

**Гюнай Заман Гейдарли**

*Институт нефтехимических процессов Министерства  
науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан  
heyderligunayb@gmail.com*

**Аннотация.** Реакция ацилирования органических соединений представляет собой группу химических реакций, в которых происходит присоединение ацильной группы ( $R-C=O$ ) к молекуле субстрата. При этом соединение, поставляющее ацильную группу, называют ацилирующим агентом. Чаще всего в качестве ацилирующего субстрата используют спирты, кетоны, эфиры, амины, амиды, алкены и арены. Наибольший интерес представляет ацилирование нафтолов, которые можно рассматривать как гомологи фенолов. В этой работе нами рассмотрены основные результаты исследований в области реакций ацилирования нафтолов.

**Ключевые слова:** ацилирование, нафтолы, ацилнафтолы, механизм реакции, продукты ацилирования.

**Благодарность:** работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Науки Азербайджана, Грант № AEF-MGC-2024-2(50)-16/11/4-M-11 «Получение эффективных химических добавок на основе побочных продуктов пиролиза в экологически безопасной каталитической системе». Автор статьи благодарит Фонд научного развития, функционирующего при Президенте Азербайджанской Республики.

**Для цитирования:** Гейдарли Г.З. Ацилирование нафтолов и области применения продуктов реакции // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмиллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 72-78.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

ACYLATION OF NAPHTHOLS AND APPLICATION AREAS  
OF REACTION PRODUCTS

**Gunay Z. Heydarli**

*<sup>1</sup>Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
heyderligunay6@gmail.com*

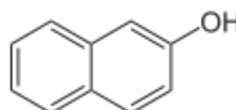
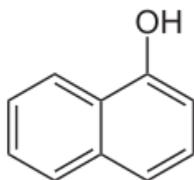
**Abstract.** The reaction of acylation of organic compounds is a group of chemical reactions in which the addition of an acyl group (R-C=O) to a substrate molecule occurs. In this case, the compound that supplies the acyl group is called the acylating agent. Most often, alcohols, ketones, ethers, amines, amides, alkenes and arenes are used as acylating substrates. Of greatest interest is the acylation of naphthols, which can be considered as homologues of phenols. In this paper, we review the main results of research in the field of the acylation reaction of naphthols.

**Key words:** acylation, naphthols, acylnaphthols, reaction mechanism, acylation products.

**Acknowledgments:** the research conducted in the work was carried out in accordance with the Grant "Obtaining effective chemical additives based on pyrolysis by-products in an environmentally friendly catalytic system". The author of the article thanks the Scientific Development Fund, operating under the President of the Republic of Azerbaijan.

**For citing:** Heydarli G.Z. Acylation of naphthols and application areas of reaction products // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 72-78.

Нафтолы являются производными нафталина с общей формулой  $C_{10}H_{(8-n)}(OH)_n$ , где  $n = 1, 2, 3$  и более, и представляют собой его гидроксизамещенные производные. Они очень близки к соединениям фенольного ряда и находят широкое применение в промышленном масштабе, в частности в процессе получения лакокрасочных материалов и синтонов органического синтеза.



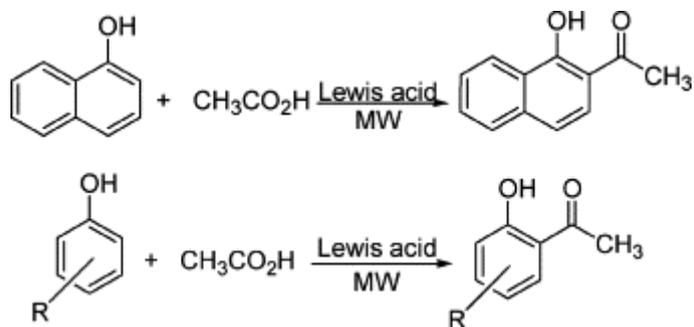
*1-нафтол (α-нафтол)*

*2-нафтол (β0-нафтол)*

Для них характерна изомерия, связанная с положением заместителя в ядре, а также изомерия, обусловленная наличием боковой цепи. В особенности, это бесцветные кристаллические вещества с характерным запахом, которые неплохо растворяются в этиловом спирте, эфире,  $\text{CHCl}_3$ , ароматических углеводородах, но плохо растворимы в воде. По своим химическим свойствам нафтолы также являются слабыми кислотными соединениями и способны образовывать соли – нафтоляты. Для них характерны такие же химические реакции как и для фенолов.

В химической промышленности нафтолы используются как промежуточные продукты в синтезе различных азокрасителей. Из 1-нафтола получают 1-гидроксиафтен-2-карбоновую кислоту и 1-нафтилмочевину (используемую как зооцид). 2-Нафтол служит исходным веществом для синтеза 2-гидроксиафтен-3-карбоновой кислоты, 2-гидроксиафталинсульфокилот, 2-нафтиламина и 2-фенил-1-нафтиламина. 2-Нафтол используют в качестве антисептика, а также как антиоксидант для скипидара и каучуков. В смеси с тринитробензолом, тринитротолуолом и динитрохлорбензолом 2-нафтол применяется как фунгицидное средство.

В работе [7] показано, что прямое *орто*-ацилирование производных фенола и нафтола органическими кислотами плавно протекает в присутствии различных кислот Льюиса и при микроволновом облучении в атмосферных условиях. Этот метод представляет собой новую, простую и чистую реакцию получения *орто*-гидроксиарилкетонов с отличными выходами и высокой региоселективностью по замещению ацильной группы в *орто*-положении. Эти реакции имеют некоторые преимущества по сравнению с другими методами, такими как; короткое время реакции, высокий выход и региоселективность продуктов, мягкие условия, которые облегчают проведение реакций.

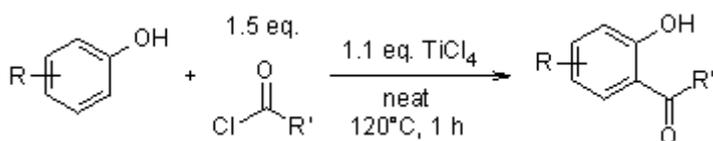


В работе [5] изучено ацилирование нафтолов и некоторых гетероциклических соединений ацилхлоридами ненасыщенных кислот

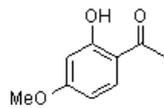
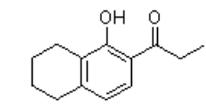
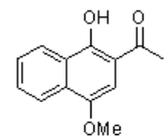
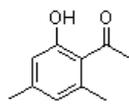
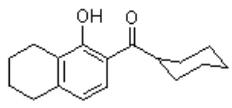
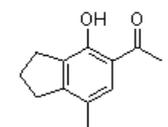
и исследованы их пестицидные свойства. Описан путь к 1,5,7-триалкокси-4-нафтолам [2]. Разработан метод преобразования этих соединений в соответствующие 3-ацетил-4-нафтолы с хорошим выходом с целью синтеза природных нафто[2,3-С]пиран-5,10-хинонов. Монодеметилирование рацемического диметилового эфира хинона А под действием трихлорида бора было осуществлено без нарушения стереохимии пиранового кольца; это было подтверждено рентгеновским кристаллографическим исследованием.

Прямое *орто*-ацилирование фенолов и нафтолов с использованием микроволнового облучения описано в работе [3]. В качестве ацилирующего агента авторы использовали метансульфоновую кислоту. Показано, что эта реакция отличается короткой продолжительностью, высоким выходом и региоселективностью продуктов, мягкими условиями реакции и простотой оформления.

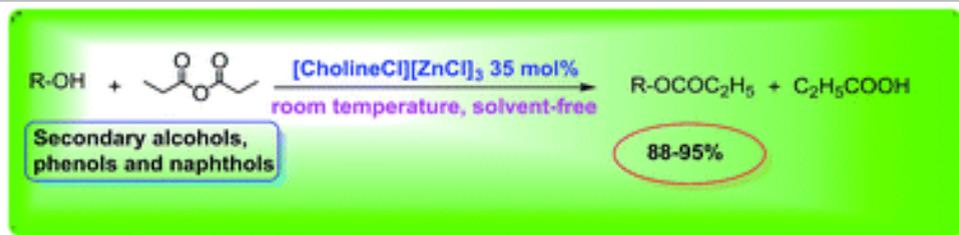
Показано [1], что кислоты Льюиса на примере хлорида титана (IV) способствуют прямому *орто*-ацилированию фенолов и нафтолов. Реакция протекает по схеме:



Выходы для соответствующих продуктов ацилирования составляли:

Product	Yield (% , isol.)	Product	Yield (% , isol.)	Product	Yield (% , isol.)
	82		85		82
	84		60		90

Типичный глубокий эвтектический растворитель [CholineCl][ZnCl<sub>2</sub>]<sub>3</sub>, легко получаемый из хлорида холина и хлорида цинка, является зеленым и полезен для ацилирования вторичных спиртов, фенолов и нафтолов ангидридами кислот [4]. Его эффективность позволяет проводить ацилирование стерически затрудненных вторичных спиртов.



*Рис. Схема ацилирования стерически затрудненных вторичных спиртов*

Разработан эффективный метод ацилирования нафтолов (в том числе и фенолов) с использованием 10% Ni/SiO<sub>2</sub> в качестве катализатора в мягких жидкофазных условиях, приводящий к образованию ароматических сложных эфиров с максимальной конверсией 50–80% и селективностью 100% [6]. Катализатор показал замечательные результаты и возможность повторного использования до 4 циклов. Эта методология является экологически чистой и экономичной с использованием катализаторов Ni/SiO<sub>2</sub> без потери активности.

Разработан эффективный, селективный и простой путь синтеза 2-нафтилацетата [8]. В условиях кипения с обратным холодильником ацетилирование 2-нафтола каталитическим количеством катализаторов на основе нитрата никеля дает 2-нафтилацетат с выходами от умеренных до превосходных. Нитрат никеля показал лучшие каталитические характеристики по сравнению с другими солями никеля. Различные массы солей никеля были оценены для указанной реакции с 30 мг NiNO<sub>3</sub>, обеспечивающими наилучшую конверсию. Оценивали различные ацилирующие реагенты: уксусную кислоту, ацетилхлорид и уксусный ангидрид, и было замечено, что уксусная кислота была лучшим ацетилирующим реагентом. Метод имеет преимущества, включая короткое время реакции, высокую хемоселективность по отношению к ацилированному продукту и простоту обработки. Кроме того, не требуется нитрат никеля, другие добавки для усиления реакций.

Таким образом, видно, что исследования в области изучения реакции ацилирования нафтолов продолжают интенсивно развиваться и дальнейшее проведение этих исследований представляет весьма высокий научный и практический интерес. Исследования, проведенные в работе выполнены в соответствии с Грантом «Получение эффективных химических добавок на основе побочных продуктов пиролиза в экологически безопасной каталитической системе».

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Alam M., Rahman A., Alandis N., Shaik M.R. Ni/Silica catalyzed acetylation of phenols and naphthols: An eco-friendly approach // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – N 7. – pp. 53-56.
2. Bensari A., Zaveri N.T. Titanium(IV) Chloride-Mediated Ortho-Acylation of Phenols and Naphthols // *Synthesis*. – 2003. – N 2. – pp. 267-271.
3. Enileeva Z. Sh. Acylation of naphthols and some heterocyclic compounds with unsaturated acid chlorides and pesticidal properties of the substances obtained // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1979. – Vol. 815. – pp. 819-825.
4. Giles R.G., Green I.R., Niven M., Yorke S.C. Synthesis and acetylation of naphthols as precursors to naturally derived naphthoquinones; crystal structure of the aphin-related 7-O-methyl quinone A // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1*. – 1988. – Vol. 1. – N 8. – pp. 2459-2467
5. Naeimi H., Moradi L. Facile, convenient and regioselective direct *ortho*-acylation of phenols and naphthols catalyzed by Lewis acids under free solvent and microwave conditions // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*. – 2006. – Vol. 256. – N 1-2. – pp. 242-246.
6. Naeimi H., Raeisi A., Moradian M. Microwave assisted chemistry: A rapid and regioselective route for direct *ortho*-acylation of phenols and naphthols by methanesulfonic acid as catalyst // *Arabian Journal of Chemistry*. 2013. – Vol. 23. – N S2. – pp. 37-47.
7. Nguyen H.T., Tran P.H. An extremely efficient and green method for the acylation of secondary alcohols, phenols and naphthols with a deep eutectic solvent as the catalyst // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – N 100. – pp. 98365-98368.
8. Rahman A., Uahengo V., Likius D.S., Mupa M. Selective Acetylation of 2-Naphthol to 2-Naphthyl Acetate with Ni Homogeneous Catalysts: An Environmentally Friendly Protocol // *Science Journal of Chemistry*. – 2017. – Vol. 5. – N 4. – pp. 245-251.

## REFERENCES

1. Alam M., Rahman A., Alandis N., Shaik M.R. Ni/Silica catalyzed acetylation of phenols and naphthols: An eco-friendly approach // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2014. – N 7. – pp. 53-56.
2. Bensari A., Zaveri N.T. Titanium(IV) Chloride-Mediated Ortho-Acylation of Phenols and Naphthols // *Synthesis*. 2003. – N 2. – pp. 267-271.
3. Enileeva Z. Sh. Acylation of naphthols and some heterocyclic compounds with unsaturated acid chlorides and pesticidal properties of the substances obtained // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. – 1979. – Vol. 815. – pp. 819-825.

4. Giles R.G., Green I.R., Niven M., Yorke S.C. Synthesis and acetylation of naphthols as precursors to naturally derived naphthoquinones; crystal structure of the aphin-related 7-O-methyl quinone A // Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions 1. – 1988. – Vol. 1. – N 8. – pp. 2459-2467.

5. Naeimi H., Moradi L. Facile, convenient and regioselective direct *ortho*-acylation of phenols and naphthols catalyzed by Lewis acids under free solvent and microwave conditions // Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2006. – Vol. 256. – N 1-2. – pp. 242-246.

6. Naeimi H., Raeisi A., Moradian M. Microwave assisted chemistry: A rapid and regioselective route for direct *ortho*-acylation of phenols and naphthols by methanesulfonic acid as catalyst // Arabian Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 23. – N S2. – pp. 37-47.

7. Nguyen H.T., Tran P.H. An extremely efficient and green method for the acylation of secondary alcohols, phenols and naphthols with a deep eutectic solvent as the catalyst // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – N 100. – pp. 98365-98368.

8. Rahman A., Uahengo V., Likus D.S., Mupa M. Selective Acetylation of 2-Naphthol to 2-Naphthyl Acetate with Ni Homogeneous Catalysts: An Environmentally Friendly Protocol // Science Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 5. – N 4. – pp. 245-251.

### ***Информация об авторе***

***Г.З. Гейдарли*** – докторант, ст. науч. сотр. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана.

### ***Information about the author***

***G.Z. Heydarli*** – doctoral student, leading researcher of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan.

*Статья поступила в редакцию 02.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 02.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.541.3

DOI10.21510/3034-266X-2024-3-79-89

### ПРИМЕНЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ АЦЕТАЛИЗАЦИИ (КЕТАЛИЗАЦИИ)

*Нахида Али гызы Джафарова*

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*

*jafarova-naxida@rambler.ru*

**Аннотация.** Реакции ацетализации (кетализации), как правило, катализируются протонными кислотными катализаторами, в частности кислотами Бренстедского типа. Однако в последние годы часто в качестве катализаторов этих реакций используются апротонные катализаторы, такие как кислоты Льюиса. Среди таких катализаторов особо следует выделить цирконий содержащие соединения. Именно исследованиям по применению циркониевых катализаторов в реакциях ацетализации (кетализации) посвящена представленная работа.

**Ключевые слова:** ацетализация, кетализация, циркониевые катализаторы, ацетали, кетали, гетерогенный катализ

**Для цитирования:** Джафарова Н.А. Применение циркониевых катализаторов в реакциях ацетализации (кетализации) // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. №3. С. 79-89.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

### APPLICATION OF ZIRCONIUM CONTAIN CATALYSTS IN REACTIONS OF ACETALYZATION (KETALYZATION)

*Nakhida Ali Jafarova*

*Azerbaijan State University of Oil and Industry*

*jafarova-naxida@rambler.ru*

**Abstract.** Acetalization (ketalization) reactions are usually catalyzed by protic acid catalysts, in particular by Brønstedt acids. However, in recent years, aprotic catalysts, such as Lewis acids, have often been used as

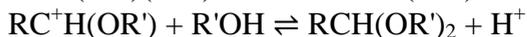
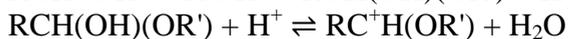
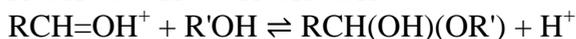
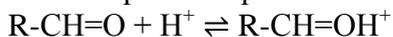
catalysts for these reactions. Among such catalysts, zirconium-containing compounds should be especially noted. The presented work is devoted to studies on the use of zirconium catalysts in acetalization (ketalization) reactions.

**Keywords:** acetalization, ketalization, zirconium catalysts, acetals, ketals, heterogeneous catalysis.

**For citing:** Jafarova N.A. Application of zirconium contain catalysts in reactions of acetalization (ketalization) // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 79-89.

Ацетализация и кетализация представляют собой это органические реакции, включающие образование ацетала (или кеталей) из альдегидов и кетонов соответственно. Эти превращения катализируются кислотой. Поскольку каждый шаг реакции находится в равновесном состоянии, реакция должна осуществляться путем удаления воды. Методы удаления воды включают азеотропную перегонку и улавливание воды осушителями, такими как оксид алюминия и молекулярные сита. В целом, реакция протекает через следующие стадии:

- протонирование карбонильного кислорода,
- присоединение спирта к протонированному карбонилу,
- протолиз полученного полуацетала или полукетала и добавление второго спирта.



Другой способ избежать энтропийных издержек — провести синтез путем ацетального обмена, используя уже существующий реагент ацетального типа в качестве донора OR'-группы, а не просто добавлять сами спирты. Одним из типов реагентов, используемых для этого метода, является *орто*-эфир. В этом случае вода, полученная вместе с ацетальным продуктом, разрушается, когда она гидролизует остаточные молекулы *орто*-эфиров, и эта побочная реакция также производит больше спирта для использования в основной реакции.

Кроме кислот Бренстеда (протонных кислот) в качестве катализаторов реакции ацетализации могут быть использованы кислоты Льюиса (апротонные кислоты). Среди таких кислота наиболее часто используют соединения циркония. В этой работе нами рассмотрены результаты исследований, в которых в качестве катализаторов реакции ацетализации используются комплексы циркония. Так, в работе [16] отмечается, что ацетализация глицерина ацетоном является эффективным способом получения золь-кетала,

имеющего высокую стоимость. В этой работе ряд органофосфонатов циркония со специальным цветкообразным контуром были получены с помощью простого гидротермального метода и использованы при ацетализации глицерина ацетоном. Были охарактеризованы структура и свойства синтезированных катализаторов. Обнаружено, что эти соответствующим образом гидрофобные органофосфонаты циркония были высокоактивны и селективны при ацетализации глицерина ацетоном в мягких условиях. Результаты процесса показали, что соответствующая гидрофобная поверхность может замедлить дезактивацию от адсорбированной конденсационной воды, что обеспечивает незаметное снижение адсорбции субстрата. Превосходные характеристики ZrPP-20 в основном зависели от синергического эффекта кислотности и баланса гидрофильности/гидрофобности каркаса.

Показано [5], что ацетализация глицерина, полученного из биомассы, была осуществлена с ацетоном над циркониевыми и промотированными циркониевыми катализаторами для синтеза золь-кетала. Каталитические эксперименты проводились при комнатной температуре. Было отмечено, что промотированные циркониевые катализаторы демонстрируют многообещающую каталитическую активность. Активность увеличивалась в порядке  $ZrO_2 < WO_x/ZrO_2 < MoO_x/ZrO_2 < SO_4^{2-}/ZrO_2$ . Все катализаторы показали превосходную селективность =97% по отношению к золь-кеталу. Влияние различных параметров, таких как молярное отношение ацетона к глицерину, вес, % катализатора и время работы, было изучено над циркониевыми и промотированными циркониевыми катализаторами. Синтезированные катализаторы были охарактеризованы методами XRD, площади поверхности BET, аммиака-TPD и FT-Raman. Результаты исследования показали, что добавление промоторов сильно влияет на кислотность поверхности  $ZrO_2$  и усиливает тетрагональную фазу диоксида циркония.

С точки зрения синтетической органической химии были рассмотрены последние разработки и применение соединений циркония в качестве промотора и катализатора для многих важных органических реакций, включая реакции присоединения, такие как реакция Михаэля, альдо-реакция, реакция Штрекера и карбометаллирование, циклоприсоединения, реакции восстановления, циклизации, реакции перегруппировки, такие как перегруппировка Феррье, перегруппировка Фриса, скользящая перегруппировка циклогексана, перегруппировка Бекмана и перегруппировка алкоксибензилаллиловых эфиров в альдегиды, образование и расщепление общих защитных групп, таких как карбонильные соединения, карбоновые кислоты, аминокислоты и гидроксигруппы, а также реакции ацетализации (кетализации) [11]. Использование

соединений циркония, включая  $ZrCl_4$ ,  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и  $Zr(HSO_4)_4$ , в целом позволяет проводить реакцию в мягких условиях и получать соответствующие продукты с отличными выходами и высокой регио-, хемо- и стереоселективностью.

Сообщается о новой, удобной, одношаговой синтетической методике для синтеза мезопористого сульфатированного циркония (m-SZ) с использованием комплекса карбоната циркония и его применения в качестве твердого кислотного катализатора для ацетализации различных карбонильных соединений [7]. Высокая удельная площадь поверхности ВЕТ ( $234 \text{ м}^2/\text{г}$ ) m-SZ достигается после удаления поверхностно-активного вещества (бромид ацетилтриметиламмония, СТАВ) путем прокаливания при  $550^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Микроскопический анализ показал наличие сферических частиц с червеобразными порами. DRIFT (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье) адсорбированного пиридином m-SZ и анализ  $NH_3$ -TPD (температурно-программируемая десорбция) предполагают наличие значительного количества брэнстедовских кислотных центров. Синтезированный m-SZ показал высокую каталитическую активность в отношении защиты карбонильных соединений посредством образования ацетала/кетала. Для открытого кетала (из циклогексанона и метанола), была достигнута 97% конверсия при 100% селективности за 1 ч при комнатной температуре в условиях отсутствия растворителя. Катализатор может быть легко рециркулирован после отделения от реакционной системы без значительной потери каталитической активности.

Несколько катализаторов, содержащих металлы, такие как Al, Zr, Ti и Nb, были включены в SBA-15 с соотношением Si/M = 20 с использованием гидротермального процесса [12]. Эти катализаторы были оценены на их реакционную способность во время кислотно-катализируемой конденсации глицерина с ацетоном для получения смеси разветвленных соединений, а именно (2,2-диметил-[1,3]-диоксан-4-ил)-метанола (золь-кеталь) и 2,2-диметил-[1,3]-диоксан-5-ола, которые используются в качестве топливных добавок. Синтезированные образцы катализаторов были охарактеризованы с помощью анализа ICP-AES, измерений адсорбции-десорбции  $N_2$ , рентгеновской дифракции, FT-IR, SEM-EDX, спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимой области, TPD аммиака и *ex situ* пиридин-адсорбированной FT-IR спектроскопии. Различные результаты характеризации подтверждают, что оксиды металлов были включены в стенку пор матриц SBA-15. Результаты анализов  $NH_3$ -TPD и *ex situ* адсорбированного пиридина FT-IR показали, что кислотность образцов увеличилась после включения металла в чистые образцы SBA-15. Среди различных металлов, включенных в SBA-15, Nb-SBA-15 (Si/Nb = 20) показал более высокую каталитическую активность в

отношении ацетализации глицерина в жидкой фазе по сравнению с другими исследованными образцами. В оптимальных условиях реакции Nb–SBA-15 (Si/Nb = 20) показал 95% конверсию глицерина с 100% селективностью золькаталя. Исследования возможности повторного использования катализатора показали, что образец Nb–SBA-15 является регенерируемым и высокостабильным в ацетализации глицерина. Комплекс циркония также является эффективным катализатором для этого процесса.

Синтез 1,3-диоксана и 1,3-диоксолана с использованием сульфатированного катализатора  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  для ацетализации глицерина с бенальдегидом является предметом работы [18]. Катализатор  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  был синтезирован методом сжигания. Были проведены эксперименты по анализу влияния различных растворителей (*n*-гексан, толуол, *трет*-бутиловый спирт, пентанол), молярных соотношений (1:3, 1:5, 1:7), загрузок катализатора (3 мас.%, 5 мас.%, 9 мас.%) и температур (80 °C, 90 °C, 100°C) на конверсию глицерина и селективность продуктов. Селективность 87,20% диоксолана и 12,80% диоксана была получена при молярном соотношении 1:3, загрузке катализатора 9 мас.% и температуре 100 °C. Сильный пик десорбции  $\text{NH}_3$  из исследования  $\text{NH}_3\text{-TPD}$  указал на высокую кислотную силу сульфатированного катализатора. Сильная кислотность поверхности и пористость поверхности (наблюдаемые с помощью анализа ТЭМ и СЭМ) способствовали повышению активности катализатора в реакции ацетализации глицерина. Кинетику реакции изучали с использованием элементарного кинетического закона. Коэффициент корреляции 0,98 из выбранной кинетической модели доказал, что скорость реакции ацетализации зависела от концентрации глицерина, а образование ацетала было мгновенным. Исследование продемонстрировало применение экологически безопасного, недорогого, термически стабильного, активного катализатора  $\text{SO}_4^{2-}/\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  для реакции ацетализации глицерина для синтеза 1,3-диоксолана в качестве желаемого продукта.

Влияние сульфатирования циркониевых катализаторов на их структуру, кислотность/основность и каталитическую активность/селективность по отношению к кетонизации органических кислот исследуется комбинированным экспериментальным и вычислительным методом [10]. Авторы показывают, что при сульфатировании циркониевые катализаторы демонстрируют значительное увеличение своей силы кислот Бренстеда и Льюиса, тогда как их основность Льюиса значительно снижается. Такие изменения во взаимодействии между кислотно-основными центрами приводят к улучшению селективности по отношению к процессу кетонизации, хотя измеренные скорости конверсии показывают значительное падение. Авторы сообщают о подробном исследовании

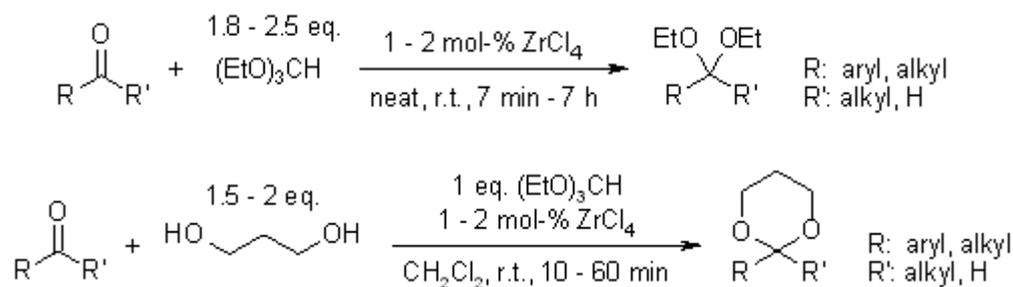
DFT предполагаемых поверхностных видов на сульфатированном цирконии, включая возможное образование видов димерного пиросульфата ( $S_2O_7^{2-}$ ). Эти результаты показывают, что образование такой димерной системы является эндотермическим процессом с энергетическими барьерами в диапазоне от 60,0 до 70,0 ккал/моль, и что, вероятно, происходит только при высоких покрытиях  $SO_4^{2-}$  ( $4 S/nm^2$ ), высоких температурах и условиях дегидратации. Напротив, образование мономерных видов ожидается при более низких покрытиях  $SO_4^{2-}$ , умеренных температурах и в присутствии воды, которые являются обычными условиями, испытываемыми во время химической модернизации биотоплива.

$\alpha$ -Цирконийфосфат широко используется в качестве твердого кислотного катализатора или носителя катализатора [15]. В этой работе слоистые кристаллические  $\alpha$ -цирконийфосфаты были синтезированы с помощью простого гидротермального метода и применены в синтезе золькетала из ацетализации глицерина ацетоном. Было обнаружено, что ZrP-200 (слоистый  $\alpha$ -цирконийфосфат, прокаленный при  $200^\circ C$ ) является высокоактивным и селективным среди протестированных катализаторов. ZrP-200 демонстрирует как высокую каталитическую эффективность (с 85,7% конверсией глицерина и 98,6% селективностью золькетала при  $50^\circ C$  и 3,0 ч), так и превосходную стабильность даже в мягких условиях. Результаты серии характеристик показывают, что производительность катализаторов ZrP в основном зависит от поверхностной плотности кислотных участков.

В последние годы наблюдается значительный рост интереса к катализу органических реакций твердыми суперкислотными катализаторами, поскольку они являются потенциальной альтернативой другим сильным кислотам, которые были признаны экологически нежелательными [6]. Из нескольких твердых суперкислотных катализаторов сульфатированный цирконий ( $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ) проявляет самую высокую кислотную силу (45 – 16,04). Его можно легко получить путем сульфатной обработки гидроксида циркония с последующим прокаливанием. Было обнаружено, что сульфатированный цирконий является полезным катализатором в различных реакциях, таких как скелетная изомеризация бутанов и пентанов, ацилирование ароматических соединений уксусной и бензойной кислотами, синтез сложных эфиров, конденсация гидрохинона с анилином, дегидратация карбоксамидов в нитрилы, алкилирование о-ксилола стирилом и алкилирование фенола олефинами  $C_1$  и  $C_2$ . Авторы работы сообщают о полезности катализатора на основе сульфатированного циркония в тетрагидропиранировании спиртов и фенолов и ацетализации карбонильных соединений.

Обменная реакция Na-бентонита с циркониевыми столбиками дает продукты, которые страдают от потери кристалличности, с базальным расстоянием около 18 Å и площадью поверхности 200 м<sup>2</sup>/г [2]. Алюминий, введенный в различных количествах в раствор с интеркалированным цирконием, приводит к улучшению стабильности и кристалличности циркониевых столбчатых глин (Zr-PILC) и создает столбчатые глины с новыми свойствами. Добавление небольшого количества Al (10 молярных %) приводит к увеличению d 001 с 18 Å до 20,5 Å и увеличению процента введенного циркония с 16,71 до 21, выраженного как ZrO<sub>2</sub> мас.%, сопровождающегося увеличением кислотных центров Бренстеда и Льюиса. Ацетализация ацетона этиленгликолем была изучена с целью сравнения активности PILC. Результаты показывают, что выход вышеуказанной реакции сильно зависит от состава и кислотности катализатора.

В работе [9] описан удобный метод получения циклических кеталей и тиокеталей с использованием в качестве катализатора сульфобензилфосфоната циркония. Тетрахлорид циркония (ZrCl<sub>4</sub>) является высокоэффективным и хемоселективным катализатором для ацетализации и трансацетализации *in situ* карбонильных соединений в мягких условиях реакции [13].



Мезопористый оксофосфат циркония (MZrP-1), состоящий из пористой взаимосвязанной сети и высокой удельной площади поверхности, был синтезирован с использованием Pluronic P123 в качестве шаблона методом самосборки, индуцированной испарением (EISA) [7]. Полученный мезопористый материал был охарактеризован с помощью малоугловой порошковой рентгеновской дифракции, анализа изображений UHR-TEM (просвечивающая электронная микроскопия сверхвысокого разрешения) и анализа адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>, FTIR (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье) и FE-SEM (сканирующая электронная микроскопия с полевой эмиссией). Мезопористый катализатор MZrP-1 проявил превосходную каталитическую активность для синтеза циклических ацеталей из глицерина и циклических карбонатов из эпоксида в качестве исходных в зеленых условиях без растворителя. Высокая площадь поверхности и

обилие кислотных участков, присутствующих на поверхности мезопористого оксофосфата циркония, обуславливают высокую каталитическую активность. Катализатор может быть повторно использован в нескольких реакционных циклах без существенной потери его каталитической активности.

За последние 20 лет в биодизельной промышленности во всем мире произошел беспрецедентный прорыв, что привело к изобилию глицерина [17]. Поэтому экономически выгодное использование глицерина в различных химических веществах с добавленной стоимостью имеет большое значение для устойчивости биодизельной промышленности. Одним из перспективных процессов является ацетализация глицерина в ацетали и кетали для применения в качестве топливных добавок. Эти продукты могут быть получены путем кислотно-катализируемой реакции глицерина с альдегидами и кетонами. Применение различных гетерогенных катализаторов на подложке, таких как цеолиты, гетерополикислоты, смолы на основе металлов (в том числе циркония) и кислотно-обменные смолы, было всесторонне оценено в этой области. В этом обзоре сообщается об ацетализации глицерина с упором на инновационные и потенциальные технологии для устойчивого производства золькетала. Кроме того, обсуждается влияние различных параметров, таких как применение различных реагентов, температура реакции, удаление воды, использование сырого глицерина на каталитическую активность как в периодических, так и в непрерывных процессах. Результаты этого исследования, таким образом, значительно улучшат технологию, необходимую для биоперерабатывающих заводов будущего. Этот обзор предоставляет впечатляющие возможности для использования таких возобновляемых источников энергии и, следовательно, принесет пользу промышленности, окружающей среде и экономике. Применение цирконий-содержащих катализаторов в реакциях ацетализации (кетализации) также сообщалось в работах [14, 1, 8].

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Alali K., Lebsir F., Hayder R., Rahmouni A. Acetalization reactions of carbonyl compounds – synthesis and applications // Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry. – 2022. – Vol. 21. – N 1. – pp. 27-38.

2. Ammaji S., Ginpupalli S.R., Chary K. Acetalization of glycerol with acetone over various metal-modified SBA-15 catalysts // Applied Petrochemical Research. – 2018. – Vol. 8. – N 2. – pp. 1-12.

3. Curini M., Epifano F., Narcotullio M.C., Rosati O. An Efficient Procedure for the Preparation of Cyclic Ketals and Thioketals Catalyzed by Zirconium Sulfophenyl Phosphonate // Synlett. – 2001. – Vol. 7. – pp. 1182-1184.

4. Delarmelina M., Deshmukh G., Goquet A., Gatlow R., Manyar H. Role of Sulfation of Zirconia Catalysts in Vapor Phase Ketonization of Acetic Acid // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – N 50. – pp. 27578-27595.
5. Firouzabadi H., Iranpoor N., Karimi B. Zirconium Tetrachloride (ZrCl<sub>4</sub>) Catalyzed Highly Chemoselective and Efficient Acetalization of Carbonyl Compounds // *Synlett*. – 1999. – Vol. 3. – pp. 321-323.
6. Lane J., Pardeshi S., Vadaqaonkar K., Myrtugan K. The remarkable journey of catalysts from stoichiometric to catalytic quantity for allyltrimethylsilane inspired allylation of acetals, ketals, aldehydes and ketones // *RSC Advances*. – 2017. – N 7. – pp. 8011-8033.
7. Mnasri S., Frini-Srasra N. Influence of aluminium incorporation in the preparation of zirconia-pillared clay and catalytic performance in the acetalization reaction // *Clay Minerals*. – 2012. – Vol. 47. – N 4. – pp. 453-456.
8. Pat. 0271091. EP. 1988. Method of preparing acetal and ketal / Matsushita H., Shibagaki M., Takahashi K., Kuno H.
9. Rajeswari M., Kulkarni N., Arvind S. Acetalization of glycerol and benzaldehyde to synthesize biofuel additives using SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7. – N 1. – pp. 6018-6023.
10. Reddy S., Sudarsanam P., Mallesham B., Raju G. Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2011. – Vol. 17. – N 3. – pp. 377-381.
11. Sarkar A., Yemul O., Bandgar B.P., Gaikwad N.B. Sulfated Zirconia as an Efficient Catalyst for Tetrahydropyranylation and Acetalization // *ChemInform*. – 2010. – Vol. 28. – N 1. – pp. 613-617.
12. Safikul I., Bhanja P., Ghodi K., Molla R.A. Mesoporous Zirconium Oxophosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Acetals and Cyclic Carbonates under Solvent-Free Conditions // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2. – N 32. – pp. 10595-10602.
13. Sinhamahapatra A., Sutradhar N., Ghosh M., Bajaj H.C. Mesoporous sulfated zirconia mediated acetalization reactions // *Applied Catalysis A. General*. – 2011. – Vol. 402. – N 1-2. – pp. 87-93.
14. Takahashi T., Kondakov D., Suzuki N. Zirconium Catalyzed or Mediated Regioselective C–C Bond Formation Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Acetals // *Chemistry Letters*. – 1994. – Vol. 23. – N 2. – pp. 259-262.
15. Talebian-Kiakalaieh A., Amin N-A., Najafi N., Tarighi S. A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives // *Front. Chem*. – 2018. – N 6. – pp. 573-586.
16. Xuewen L., Jiang Y., Zhou R., Zhaoyin H. Acetalization of glycerol with acetone over appropriately-hydrophobic zirconium

organophosphonates // *Applied Clay Science*. – 2020. – Vol. 189. – pp. 105555-105559.

17. Xuwen L., Jiang Y., Ruru Zh., Hou Zh. Layered  $\alpha$ -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of solketal from glycerol // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 174. – pp. 120-126.

## REFERENCES

1. Alali K., Lebsir F., Hayder R., Rahmouni A. Acetalization reactions of carbonyl compounds – synthesis and applications // *Moroccan Journal of Heterocyclic Chemistry*. – 2022. – Vol. 21. – N 1. – pp. 27-38.

2. Ammaji S., Ginjupalli S.R., Chary K. Acetalization of glycerol with acetone over various metal-modified SBA-15 catalysts // *Applied Petrochemical Research*. – 2018. – Vol. 8. – N 2. – pp. 1-12.

3. Curini M., Epifano F., Narcotullio M.C., Rosati O. An Efficient Procedure for the Preparation of Cyclic Ketals and Thioketals Catalyzed by Zirconium Sulfophenyl Phosphonate // *Synlett*. – 2001. – Vol. 7. – pp. 1182-1184.

4. Delarmelina M., Deshmukh G., Goquet A., Gatlow R., Manyar H. Role of Sulfation of Zirconia Catalysts in Vapor Phase Ketonization of Acetic Acid // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2021. – Vol. 125. – N 50. – pp. 27578-27595.

5. Firouzabadi H., Iranpoor N., Karimi B. Zirconium Tetrachloride ( $ZrCl_4$ ) Catalyzed Highly Chemoselective and Efficient Acetalization of Carbonyl Compounds // *Synlett*. – 1999. – Vol. 3. – pp. 321-323.

6. Lane J., Pardeshi S., Vadaqaonkar K., Myrtugan K. The remarkable journey of catalysts from stoichiometric to catalytic quantity for allyltrimethylsilane inspired allylation of acetals, ketals, aldehydes and ketones // *RSC Advances*. – 2017. – N 7. – pp. 8011-8033.

7. Mnasri S., Frini-Srasra N. Influence of aluminium incorporation in the preparation of zirconia-pillared clay and catalytic performance in the acetalization reaction // *Clay Minerals*. – 2012. – Vol. 47. – N 4. – pp. 453-456.

8. Patent 0271091. EP. 1988. Method of preparing acetal and ketal / Matsushita H., Shibagaki M., Takahashi K., Kuno H.

9. Rajeswari M., Kulkarni N., Arvind S. Acetalization of glycerol and benzaldehyde to synthesize biofuel additives using  $SO_4^{2-}/CeO_2-ZrO_2$  catalyst // *Heliyon*. – 2021. – Vol. 7. – N 1. – pp. 6018-6023.

10. Reddy S., Sudarsanam P., Mallesham B., Raju G. Acetalisation of glycerol with acetone over zirconia and promoted zirconia catalysts under mild reaction conditions // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2011. – Vol. 17. – N 3. – pp. 377-381.

11. Sarkar A., Yemul O., Bandgar B.P., Gaikwad N.B. Sulfated Zirconia as an Efficient Catalyst for Tetrahydropyranylation and Acetalization // *ChemInform*. – 2010. – Vol. 28. – N 1. – pp. 613-617.

12. Safikul I., Bhanja P., Ghodi K., Molla R.A. Mesoporous Zirconium Oxophosphate: An Efficient Catalyst for the Synthesis of Cyclic Acetals and Cyclic Carbonates under Solvent-Free Conditions // *ChemistrySelect*. – 2017. – Vol. 2. – N 32. – pp. 10595-10602.

13. Sinhamahapatra A., Sutradhar N., Ghosh M., Bajaj H.C. Mesoporous sulfated zirconia mediated acetalization reactions // *Applied Catalysis A. General*. – 2011. – Vol. 402. – N 1-2. – pp. 87-93.

14. Takahashi T., Kondakov D., Suzuki N. Zirconium Catalyzed or Mediated Regioselective C–C Bond Formation Reactions of  $\alpha,\beta$ -Unsaturated Acetals // *Chemistry Letters*. – 1994. – Vol. 23. – N 2. – pp. 259-262.

15. Talebian-Kiakalaieh A., Amin N-A., Najafi N., Tarighi S. A Review on the Catalytic Acetalization of Bio-renewable Glycerol to Fuel Additives // *Front. Chem*. – 2018. – N 6. – pp. 573-586.

16. Xuewen L., Jiang Y., Zhou R., Zhaoyin H. Acetalization of glycerol with acetone over appropriately-hydrophobic zirconium organophosphonates // *Applied Clay Science*. – 2020. – Vol. 189. – pp. 105555-105559.

17. Xuewen L., Jiang Y., Ruru Zh., Hou Zh. Layered  $\alpha$ -zirconium phosphate: An efficient catalyst for the synthesis of solketal from glycerol // *Applied Clay Science*. – 2019. – Vol. 174. – pp. 120-126.

#### *Информация об авторе*

*Н.А. Джафарова* – канд. хим. наук, доцент кафедры «Химия и технология неорганических веществ» Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности.

#### *Information about author*

*N.A. Jafarova* – candidate of chemical sciences, docent at the Department of «Chemistry and Technology of Inorganic Substances», Azerbaijan State University of Oil and Industry.

*Статья поступила в редакцию 12.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 12.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

---

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.541.3

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-90-100

### ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

*Лала Аишаф гызы Мехдиева<sup>1</sup>, Парвин Шамхал гызы  
Мамедова<sup>2</sup>, Эльбей Расим оглу Бабаев<sup>3</sup>*

*<sup>1,2,3</sup>Институт химии присадок имени академика А.М. Гулиева  
Министерства науки и образования Азербайджана, Баку,  
Азербайджан  
elbeibabaev@yahoo.de*

**Аннотация.** Основания Шиффа (азометины) представляют собой N-замещенные имины, органические соединения общей формулы  $R^1R^2C=NR^3$ , где в качестве радикала могут выступать арильные или алкильные или циклоалкильные радикалы (только не атом водорода) Свойства Шиффовых оснований заключаются в их нерастворимости в воде и растворимости в органических растворителях, в ИК-спектрах этих соединений присутствует характеристическая полоса связи  $C=N$  при  $1690-1640\text{ см}^{-1}$  у N-замещенных алкилидениминов, у бензилиденанилов – при  $1631-1613\text{ см}^{-1}$ . Большинство оснований Шиффа бесцветны, однако в случае участия иминогруппы в сопряженной системе могут быть окрашены (азометиновые красители). Шиффовы основания обладают широким спектром областей применения, в связи, с чем они обладают большим спросом в тех или иных областях промышленности и сельского хозяйства. В работе рассмотрены результаты их применения в качестве добавок к топливам и маслам.

**Ключевые слова:** основания Шиффа, азометины, добавки к топливам и маслам, трибологические характеристики, антиизносные присадки, депрессанты и дивергентные присадки

**Для цитирования:** Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Применение оснований Шиффа в качестве добавок к топливам и маслам // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмиллы. Серия: Естественные науки. 2024. №3. С. 90-100.

---

CHEMICAL SCIENCES

Original article

**APPLICATION OF SCHIFF BASES AS ADDITIVES TO  
FUELS AND OILS**

***Lala Ashraf Mekhdiyeva<sup>1</sup>, Parvin Shamkhal Mammadova<sup>2</sup>, Elbey Rasim Babayev<sup>3</sup>***

*<sup>1,2,3</sup> Institute of Chemistry of Additives named after academician A.M. Quliyev of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
elbeibabaev@yahoo.de*

**Abstract.** Schiff bases (azomethines) are N-substituted imines, organic compounds of the general formula  $R_1R_2C=NR_3$ , where aryl or alkyl or cycloalkyl radicals (but not a hydrogen atom) can act as a radical. The properties of Schiff bases are their insolubility in water and solubility in organic solvents, in the IR spectra of these compounds there is a characteristic C=N bond band at 1690–1640  $\text{cm}^{-1}$  for N-substituted alkylideneimines, and for benzylideneanils at 1631–1613  $\text{cm}^{-1}$ . Most Schiff bases are colorless, however, if an imino group is involved in the conjugated system, they can be colored (azomethine dyes). Schiff bases have a wide range of applications, and therefore are in great demand in certain areas of industry and agriculture. In this work, the results of their use as additives to fuels and oils are considered. The paper also shows the results of the authors' own research.

**Keywords:** Schiff bases, azomethines, fuel and oil additives, tribological characteristics, antiwear additives, depressants and divergent additives

**For citing:** Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Application of Schiff bases as additives to fuels and oils // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 90-100.

В органической химии основания Шиффа представляет собой соединения общей структуры  $R^1R^2-C=N-R^3$  (где  $R^3$  = алкил или арил, но не атом водорода). Их можно рассматривать как подкласс иминов, будучи либо вторичными кетиминами, либо вторичными альдиминами в зависимости от их структуры. Эти соединения также в литературе называют азометинами или анилами. Следует отметить, что они представляют весьма важный класс органических соединений в связи их широкого спектра областей применения.

Основания Шиффа обладают высокой биологической активностью и исследовались в отношении широкого спектра

контекстов, включая противомикробную, противовирусную и противораковую активность. Их также рассматривают как средство ингибирования агрегации амилоида- $\beta$ . С другой стороны они обладают хорошими ингибирующими свойствами и используются в качестве ингибиторов коррозии. Кроме того, эти соединения служат лигандами для образования металлических комплексных соединений, находящихся широкого применение в качестве катализаторов химических реакций.

В настоящей работе рассмотрены результаты исследований в области применения оснований Шиффа в качестве добавок к топливам и маслам. Так, в работе [11] четыре новые стеариновые кислоты-производные основания Шиффа, содержащие гетероциклические ароматические группы (фуран, тиофен, пиррол и пиридин), были синтезированы в трехстадийной реакционной методике. Все продукты были охарактеризованы методами ИК-Фурье, ЯМР и ESI-MS. Смазывающую способность и антиоксидантные свойства синтезированных оснований Шиффа оценивали с помощью 4-шариковой машины и дифференциального сканирующего калориметра. Морфологию и состав элементов на изношенных поверхностях изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Результаты показывают, что эти производные на основе стеариновой кислоты обладают хорошими трибологическими и антиоксидантными свойствами. Показано, что разница в аддитивных характеристиках производных тесно связана с различием в их молекулярной структуре.

В работе [7] синтезировано органическое соединение, содержащее основание Шиффа, и оценены его трибологические характеристики на четырехшариковой машине и машине Тимкена. Основание Шиффа обладает антифрикционными и противоизносными свойствами, особенно при малых нагрузках. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показывают, что энергия связи N1s увеличивается в пограничной пленке. Дифференциальный термический анализ (ДТА) показывает, что основание Шиффа реагирует с порошком железа, образуя комплексные соединения через гидроксид и азотин. Предложен механизм действия, при котором на поверхности образуются пленки поверхностно-сложных соединений.

Отмечается [9], что основание Шиффа, полученное в результате конденсации 4-аминотриазола с индол-3-карбоксилальдегидом, охарактеризовано методами ИК-Фурье-преобразования и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Трибологические свойства синтезированного основания Шиффа оценивали с помощью четырехшарикового тестера при оптимизированной концентрации (1% мас./об.) и сравнивали с ее отдельными компонентами. Трибологические испытания проводились при различной нагрузке в течение 30 минут и при различной продолжительности испытаний при нагрузке 392 Н. Синергетическое

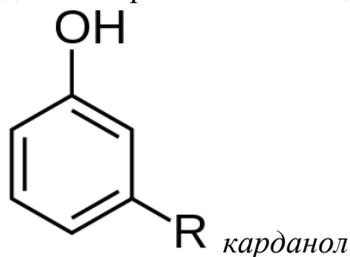
действие основания Шиффа с коммерческим эфиром борной кислоты эффективно повышает противоизносные свойства базового масла и его несущую способность. Выраженное снижение значений среднего диаметра пятна износа, коэффициента трения ( $\mu$ ), среднего объема износа (MWV) и скорости изнашивания подтверждает синергетическое взаимодействие между основанием Шиффа и эфиром борной кислоты. Наилучшие трибологические свойства демонстрирует синергическая смесь, затем основание Шиффа, затем индол-3-карбальдегид и, наконец, 4-аминотриазол. Методами сканирующей электронной микроскопии и контактной атомно-силовой микроскопии исследована топография изношенных поверхностей, которые показывают резкое уменьшение шероховатости поверхности в присутствии синергетической смеси. Энергодисперсионный рентгеновский анализ изношенной поверхности, смазанной синергетической формулой, обнаруживает азот, углерод, бор и кислород, что указывает на адсорбцию присадки на поверхности металла с образованием на месте защитных трибопленок, которые предотвращают прямой контакт металл-металл, тем самым уменьшая трение. Исследования квантово-химических расчетов показывают, что существует более существенное взаимодействие базовой добавки Шиффа с поверхностью металла, чем взаимодействия ее отдельных компонентов, и данные очень хорошо коррелируют с полученными трибологическими результатами.

Конденсацией метил-11-(2-аминоэтилтио)ундеcanoата с различными ароматическими альдегидами синтезированы четыре основания Шиффа на основе 10-ундеценовой кислоты [8]. Синтезированные соединения были охарактеризованы спектральными методами и оценены по их трибологическим и антиоксидантным свойствам в базовом масле биосмазок, а именно в эпоксидных 2-этилгексилловых эфирах жирных кислот караньи. Результаты трибологических испытаний свидетельствуют о том, что все синтезированные тиоэфиры, содержащие основания Шиффа, действуют как хорошие противоизносные и противозадирные присадки. Значительное уменьшение диаметра пятна износа наблюдалось при очень низкой концентрации (0,6 мас.%), тогда как при концентрации 1 мас.% наблюдалось увеличение точки сварки со 160 до 230 кг. Квантово-химические расчеты на основе теории функционала плотности взаимодействия Шиффовых оснований с поверхностями коррелируют с экспериментальными данными об износе. В целом, диметоксизамещенное фенильное кольцо, содержащее основание Шиффа, было более эффективным в улучшении противоизносных и противозадирных характеристик базового масла, тогда как дигидроксизамещенное фенильное кольцо, содержащее основание Шиффа, проявляло хорошие антиоксидантные свойства.

Основания Шиффа со специфической  $\pi$ -электронной системой были синтезированы и использованы в качестве добавок в голографических жидких кристаллах, дисперсных в полимерах [5]. Замечено, что эти вещества изменяют различные параметры, такие как сила тока, напряжение и интенсивность дифрагированного света. Кроме того, максимальная дифракционная эффективность, полученная при реконструкции голограмм, связана с аддитивной молекулой. Авторы предполагают наличие связи между таким поведением и молекулярной структурой этих веществ. Два образца основания Шиффа ацилированного хитозана ACSB-1 и -2 были синтезированы по двухстадийному пути реакции. Сначала было получено основание Шиффа хитозана (CSB) с использованием 3,5-ди- трет -бутил-4-гидроксibenзальдегида [3]. На втором этапе этерификация лауроилхлоридом, катализируемая 4-(диметиламино)пиридином (DMAP) в растворителе N,N -диметилацетамиде (DMAc), дает конечный продукт - ацилированное хитозановое основание Шиффа (ACSB-1 и -2). Продукты идентифицированы и охарактеризованы методами ИК-Фурье-спектроскопии, (термогравиметрии (ТГ), рентгеновской дифракции (РФА) и др. Синтезированные соединения оценены как многофункциональные добавки по антиоксидантным и смазывающим свойствам в среде азот-бутилпальмитат/стеарат. Для оценки антиоксидантных свойств использовали тест на окисление во вращающемся сосуде под давлением (ASTM D2272). Термоокислительная стабильность N -бутилпальмитат/стеаратного масла была увеличена в 1,5 раза при использовании этой добавки в концентрации ACSB-2 3000 ppm при 150°C. Смазывающая способность оценивалась с помощью теста с четырьмя шариками (ASTM D4172A), который проводился при температуре 75°C, частоте 1200 об/мин и нагрузке 198 Н в течение 60 мин. Смазочную эффективность синтезированного образца оценивали путем измерения среднего диаметра пятна износа (WSD) сферического образца. Также обнаружено, что WSD значительно снижается при добавлении этих соединений в качестве добавок в N -бутилпальмитат/стеарат. Оба образца также прошли испытание на коррозию медной полосы (ASTM D130).

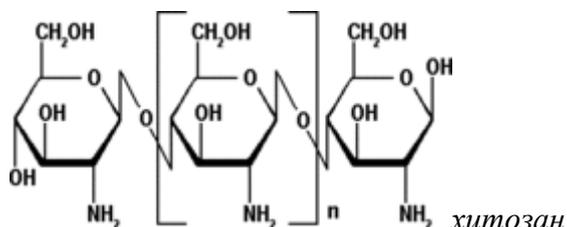
Отмечается [1], что разработка многофункциональных материалов с эффективностью на системном уровне является одной из основных целей и горячей темой для применения новых экологически чистых или биологических материалов и структур. В этой работе химическая структура карданола биологического происхождения, полученного из масла кешью, была модифицирована посредством реакции с производным бисгидразино-s-триазина с последующей конденсационной полимеризацией или реакцией с терефталдегидом для получения базового полимера Шиффа. Химические структуры

модифицированного мономера на основе карданол-бисгидразино-*s*-триазины и базового полимера Шиффа были подтверждены анализами FTIR- и ЯМР-спектроскопии. Модифицированный карданол-бисгидразино-*s*-триазиновый мономер и полимер добавляли в различных весовых соотношениях во время отверждения эпоксидно-полиаминного отвердителя для улучшения термических, механических, и антикоррозионные характеристики эпоксидного покрытия стальной подложки. Полученные данные показали, что наличие мономера и полимера карданол-бисгидразино-*s*-триазины улучшает термические, механические, адгезионные и антикоррозионные характеристики эпоксидных покрытий после выдержки более 1500 ч. Присутствие полимера карданол-бисгидразино-*s*-триазины более 3 мас.% при отверждении эпоксидных сеток приводит к образованию супергидрофобных и самовосстанавливающихся эпоксидных покрытий. Модификация эпоксидного покрытия карданол-бисгидразино-*s*-триазиновым полимером улучшает угол смачивания морской водой более чем на 150° и прочность сцепления эпоксидного покрытия со стальной поверхностью, механические, адгезионные и антикоррозионные характеристики эпоксидных покрытий после выдержки более 1500 ч.

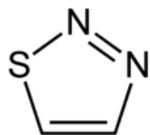


Среди многочисленных классов органических соединений, используемых в качестве добавок, зарекомендовали себя комплексы переходных металлов с ароматическими азометинами - основаниями Шиффа [10]. Азометины и их различные функционально замещенные производные обладают высокой биологической активностью. Эти соединения эффективно подавляют рост различных микроорганизмов и могут быть использованы в микробиологии, фармакологии, пищевой и обрабатывающей промышленности, а также в качестве присадок к смазочным маслам. В статье описаны синтез и исследование азометина - соединения на основе бензальдегида и аминов (анилин, бензиламин), а также их комплексы переходных металлов. Изучены антимикробные и противоизносные свойства оригинальных азометинов и их комплексов с переходными металлами ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). Установлено, что они проявляют эффективные противоизносные свойства в смазочном масле АК-15, высокую бактерицидную и фунгицидную эффективность в эмульсионной СОЖ Азерол-5.

Кинетические, изотермические и термодинамические исследования процесса удаления разливов нефти были проведены с использованием хитозана и новых амфифильных адсорбентов на основе хитозана- $\gamma$ -октанала Шиффа, разработанных с помощью климатологии и успешно испытанных при удалении разливов тяжелой сырой нефти [6]. Хитозан был впервые получен из отходов панцирей морских креветок, а затем были синтезированы хитозан и хитозан- $\gamma$ -октаналь - адсорбенты на основе основания Шиффа и проверены их структура, термическая стабильность и их морфологические изменения с помощью ИК-Фурье-спектроскопии, ТГА и СЭМ. Процент адсорбции масла (%) с использованием тяжелой сырой нефти составил 96,41% для адсорбента на основе хитозана- $\gamma$ -октанала Шиффа по сравнению с 64,99% для нативного аналога хитозана. Высокая скорость адсорбции наблюдалась: 40% масла адсорбировалось в течение 15 мин только при использовании адсорбента на основе хитозана- $\gamma$ -октанала Шиффа по сравнению с 90 мин при использовании нативного адсорбента хитозана. Процесс адсорбции следовал модели псевдодвухого порядка, а данные равновесия в достаточной степени соответствовали модели Ленгмюра с максимальной адсорбционной способностью 30,30 г/г при 25 °С. Термодинамические параметры, рассчитанные по графику Вант-Гоффа, подтвердили, что процесс эндотермический, благоприятный и спонтанный.



Пять оснований Шиффа, содержащих тиadiaзольный фрагмент, использовались в качестве фотостабилизаторов поли(винилхлорида) в низких концентрациях [4]. Эффективность оснований Шиффа как фотостабилизаторов исследовали с использованием различных методов, например, контролировали изменение инфракрасных спектров поливинилхлорида, молекулярной массы, квантового выхода разрыва цепи и морфологии поверхности при облучении ультрафиолетовым светом. Очевидно, что все использованные добавки в значительной степени ингибировали фотодеградацию поливинилхлорида. Наиболее эффективное основание Шиффа обладало высоким уровнем ароматичности и содержало гидроксильную группу. Представляется возможным, что такая фотостабилизация могла быть обусловлена прямым поглощением ультрафиолетового излучения добавками.

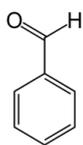


1,2,3-тиадиазол

В работе [2] изучено влияние электрообессоливания на процесс обезвоживания. Некоторые поверхностно-активные вещества используются в качестве деэмульгаторов для дестабилизации эмульсий сырой нефти. Авторы разработали новые базовые полимеры Шиффа для такого использования; их химическая структура определена методами FTIR и <sup>1</sup>H ЯМР-спектроскопии. Приготовленные поверхностно-активные вещества растворяли в смеси ксилол/этанол (75:25) и толуоле, а также в воде. Поверхностное натяжение и критические концентрации мицелл для водорастворимых ПАВ определяли при нескольких температурах. Поверхностная избыточная концентрация  $\Gamma_{\max}$  площади на молекулу на границе раздела  $A_{\min}$  определяли по изотермам адсорбции поверхностно-активного вещества. Полученные поверхностно-активные вещества имеют длинные гидрофобные сегменты, которые эффективно расщепляют сырую нефть и нефтяные эмульсии. Наилучшая эффективность деэмульгатора наблюдается для ксилола/этанола (75:25). Смесь с растворителем улучшает диффузию молекул Шиффовых оснований в нефтяной фазе эмульсии и действует как содобавка.

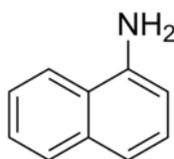
Обычно пространственно-затрудненные фенолы и дифениламины, используемые в качестве антиоксидантов, добавляются в базовое масло для повышения эффективности антиоксидантов [12]. Учитывая это, был разработан новый тип антиоксиданта, который объединил два традиционных антиоксиданта в одну молекулу с основанием Шиффа. Эти антиоксиданты фенольного дифениламина (SPD) с мостиком Шиффового основания получены с помощью одностадийного метода синтеза, который подходит для крупномасштабного производства. Термическую стабильность и антиоксидантную способность исследовали с помощью термогравиметрического анализатора (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии под давлением (ПДСК). Установлено, что они имели лучшую термическую стабильность и антиоксидантную эффективность, чем обычно используемые антиоксиданты.

В наших исследованиях были синтезированы основания Шиффа на основе:



бензальдегид

и



$\alpha$ -нафтиламин

Для проведения реакции использовали 0,05 моль бензальдегида (5,1 г) и 0,05 моль 1-нафтиламина (7,2 г). Реакцию проводили в среде метанола (80 мл). Полученное основание Шиффа охарактеризовано с определением его физико-химических показателей и подтверждения строения методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Синтезированные основания Шиффа проявили хорошие трибологические характеристики и могут быть рекомендованы в качестве присадок для топлив и масел.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Atta A.M. Electric Desalting and Dewatering of Crude Oil Emulsion Based on Schiff Base Polymers As Demulsifier // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – Vol. 8. – pp. 9474-9498.
2. Ayman A., Mona A., Al-Lohedan H., El-Faham A. Multi-Functional Cardanol Triazine Schiff Base Polyimine Additives for Self-Healing and Super-Hydrophobic Epoxy of Steel Coating // *Coatings.* – 2020. – Vol. 10. – N 4. – pp. 327-331.
3. Eweida B-Y., Omer A.M., Tamer M., Abd-El-Fatah H. Kinetics, isotherms and thermodynamics of oil spills removal by novel amphiphilic Chitosan-g-Octanal Schiff base polymer developed by click grafting technique // *Polymer Bulletin.* – 2023. – Vol. 80. – pp. 4813-4840.
4. Farzaliyev V.M., Bayramov M.R., Jafarzadeh S. Kh., Babayev E.R. Metal complex compounds as effective additives to cutting fluids // *Химические проблемы.* – 2019. – № 3. – pp. 132-139.
5. Fenoll S., Navarro-Fuster V., Ortuno M., Serrano J.L. Additives Type Schiff's Base as Modifiers of the Optical Response in Holographic Polymer-Dispersed Liquid Crystals // *Polymers.* – 2017. – Vol. 9 – N 7. – pp. 298-305.
6. Kalyani K., Jaiswai V., Kumar D. Synergistic studies of Schiff base with organoborate as efficient antiwear lubricant additive // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part 1. Journal of Engineering Tribology.* – 2016. – Vol. 231. – N 3. – pp. 598-604.
7. Kontham V., Ansari K., Radmaja K.V., Madhu D. Synthesis and evaluation of stearic acid based heterocyclic Schiff bases as biolubricant additives in epoxy karanja fatty acid 2-ethyl hexyl esters base oil // *Industrial Crops and Products.* – 2021. – Vol. 150. – N 1. – pp. 113061-113072.
8. Shaalan N., Laftah N., El-Hitr G., Alotaibi M.H. Poly(vinyl Chloride) Photostabilization in the Presence of Schiff Bases Containing a Thiadiazole Moiety // *Molecules.* – 2018. – Vol. 23. – N 4. – pp. 913-927.
9. Singh R., Kukrety A., Thakre G., Bahuguna G. Use of an Acylated Chitosan Schiff Base as an Ecofriendly Multifunctional Biolubricant Additive // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2014. – Vol. 53. – N 48. – pp. 18370-18379.

10. Venkateshwariu K., Kashif A.B., Padmaja K. Tribological Properties of 10-Undecenoic Acid-Derived Schiff Base Lubricant Additives // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2021. – Vol. 46. – pp. 5593-5603.

11. Yong W., Liu W-M., Qunji X. The tribological properties and action mechanism of Schiff base as a lubricating oil additive // *Lubrication Sciences*. – 1995. – Vol. 7. – N 2. – pp. 187-194.

12. Yu S., Feng J., Cai T., Liu S. Schiff Base Bridged Phenolic Diphenylamines for Highly Efficient and Superior Thermostable Lubricant Antioxidants // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – Vol. 56. – N 14. – pp. 4196-4204.

### REFERENCES

1. Atta A.M. Electric Desalting and Dewatering of Crude Oil Emulsion Based on Schiff Base Polymers As Demulsifier // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2013. – Vol. 8. – pp. 9474-9498.

2. Ayman A., Mona A., Al-Lohedan H., El-Faham A. Multi-Functional Cardanol Triazine Schiff Base Polyimine Additives for Self-Healing and Super-Hydrophobic Epoxy of Steel Coating // *Coatings*. – 2020. – Vol. 10. – N 4. – pp. 327-331.

3. Eweida B-Y., Omer A.M., Tamer M., Abd-El-Fatah H. Kinetics, isotherms and thermodynamics of oil spills removal by novel amphiphilic Chitosan-g-Octanal Schiff base polymer developed by click grafting technique // *Polymer Bulletin*. – 2023. – Vol. 80. – pp. 4813-4840.

4. Farzaliyev V.M., Bayramov M.R., Jafarzadeh S. Kh., Babayev E.R. Metal complex compounds as effective additives to cutting fluids // *Химические проблемы*. – 2019. – № 3. – pp. 132-139.

5. Fenoll S., Navarro-Fuster V., Ortuno M., Serrano J.L. Additives Type Schiff's Base as Modifiers of the Optical Response in Holographic Polymer-Dispersed Liquid Crystals // *Polymers*. – 2017. – Vol. 9 – N 7. – pp. 298-305.

6. Kalyani K., Jaiswai V., Kumar D. Synergistic studies of Schiff base with organoborate as efficient antiwear lubricant additive // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part 1. Journal of Engineering Tribology*. – 2016. – Vol. 231. – N 3. – pp. 598-604.

7. Kontham V., Ansari K., Radmaja K.V., Madhu D. Synthesis and evaluation of stearic acid based heterocyclic Schiff bases as biolubricant additives in epoxy karanja fatty acid 2-ethyl hexyl esters base oil // *Industrial Crops and Products*. – 2021. – Vol. 150. – N 1. – pp. 113061-113072.

8. Shaalan N., Laftah N., El-Hitr G., Alotaibi M.H. Poly(vinyl Chloride) Photostabilization in the Presence of Schiff Bases Containing a Thiadiazole Moiety // *Molecules*. – 2018. – Vol. 23. – N 4. – pp. 913-927.

9. Singh R., Kukrety A., Thakre G., Bahuguna G. Use of an Acylated Chitosan Schiff Base as an Ecofriendly Multifunctional Biolubricant Additive // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – Vol. 53. – N 48. – pp. 18370-18379.

10. Venkateshwariu K., Kashif A.B., Padmaja K. Tribological Properties of 10-Undecenoic Acid-Derived Schiff Base Lubricant Additives // Arabian Journal for Science and Engineering. – 2021. – Vol. 46. – pp. 5593-5603.

11. Yong W., Liu W-M., Qunji X. The tribological properties and action mechanism of Schiff base as a lubricating oil additive // Lubrication Sciences. – 1995. – Vol. 7. – N 2. – pp. 187-194.

12. Yu S., Feng J., Cai T., Liu S. Schiff Base Bridged Phenolic Diphenylamines for Highly Efficient and Superior Thermostable Lubricant Antioxidants // Ind. Eng. Chem. Res. – 2017. – Vol. 56. – N 14. – pp. 4196-4204.

#### ***Информация об авторе***

***Л.А. Мехдиева*** – докторант, институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева МНО Азербайджана, Баку, Азербайджан;

***П.Ш. Мамедова*** – д-р хим. наук, профессор, зав. лаборатории «Смазочно-охлаждающие композиции» институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева МНО Азербайджана, Баку, Азербайджан;

***Э.Р. Бабаев*** – канд. хим. наук, вед. науч.сотр. лаборатории «Защитные органические соединения» институт химии присадок им. акад. А.М. Гулиева МНО Азербайджана.

#### ***Information about the author***

***L.A. Mekhdiyeva*** – doctoral student, Institute of Chemistry of Additives MES of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan;

***P.Sh. Mammadova*** – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory «Lubricant and cooling compositions» Institute of Chemistry of Additives MES of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan;

***E.R. Babayev*** – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory «Protective organic compounds» Institute of Chemistry of Additives MES of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan.

*Статья поступила в редакцию 01.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 01.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

---

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.562.1

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-101-112

### СТАБИЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

*Мехрибан Видади гызы Нагиева<sup>1</sup>, Чингиз Князь оглу Расулов<sup>2</sup>,  
Сахават Тебриз оглу Рустамов<sup>3</sup>©*

*<sup>1,2,3</sup>Институт нефтехимических процессов Министерства  
науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан  
sakhavat.rustamov@gmail.com*

**Аннотация.** Стабилизаторы полимеров представляют собой химические добавки, которые могут добавляться к полимерным материалам, таким как пластики и резины, для ингибирования или замедления их деградации. Обычные процессы деградации полимеров включают окисление, повреждение УФ-излучением, термическую деградацию, озонолиз, их комбинации, такие как фотоокисление, а также реакции с остатками катализатора, красителями или примесями. Все они разрушают полимер на химическом уровне посредством разрыва цепи, неконтролируемой рекомбинации и сшивания, что отрицательно влияет на многие ключевые свойства, такие как прочность, пластичность, внешний вид и цвет. В качестве используемых стабилизаторов полимерных материалов часто используют пространственно-затрудненные фенолы и в этой работе нами рассмотрены результаты исследований в этой области полимерной химии.

**Ключевые слова:** стабилизаторы полимеров, антиоксидантная активность, пространственно-затрудненные фенолы, радикалы

**Для цитирования:** Нагиева М.В., Расулов Ч.К., Рустамов С.Т. Стабилизаторы полимерных материалов на основе пространственно-затрудненных фенолов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 101-112.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

---

### STABILIZERS OF POLYMERIC MATERIALS BASED ON

## STERILE-HARDENED PHENOLS

*Mehriban V. Nagieva<sup>1</sup>, Genghis P. Rasulov<sup>2</sup>, Sahavat T. Rustamov<sup>3</sup>*

*<sup>1,2,3</sup> Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
sakhavat.rustamov@gmail.com*

**Abstract.** Polymer stabilizers are chemical additives that can be added to polymeric materials, such as plastics and rubbers, to inhibit or slow down their degradation. Common polymer degradation processes include oxidation, UV damage, thermal degradation, ozonolysis, combinations of these such as photooxidation, and reactions with catalyst residues, dyes, or impurities. All of these degrade the polymer at the chemical level through chain scission, uncontrolled recombination, and crosslinking, which negatively affects many key properties such as strength, ductility, appearance, and color. Sterically hindered phenols are often used as polymer stabilizers, and in this paper we review the research results in this area of polymer chemistry.

**Keywords:** polymer stabilizers, antioxidant activity, sterically hindered phenols, radicals

**For citing:** Naghiyeva M.V., Rasulov Ch.Q., Rustamov S.T. Stabilizers of polymeric materials based on sterile-hardened phenols // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 101-112.

В последние десятилетия проводятся обширные исследования с целью определения новых областей применения пространственно-затрудненных фенолов [5,9,11,1,2,10,8,3,16,13,22]. Среди таких областей применения особо следует отметить стабилизирующие свойства пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ), благодаря которым эти соединения используют для стабилизации различных полимерных материалов. Такие свойства ПЗФ придают им высокую ценность, поскольку позволяют предотвращать старение полимеров и нарушение их эксплуатационных свойств. Целью нашего исследования является изучение результатов исследований, проведенных в этой области.

В работе [21] реакции толуол-2,4-диизоцианата с различными фенолами и различными HAS (стабилизаторами затрудненных аминов) были использованы для получения новых комбинированных фенол/HAS. В качестве фенола были использованы 2-трет-бутил-4-метоксифенол (I); 2-трет-бутил-4-метилфенол (II); 2,4-ди-трет-бутил-6-метилфенол (III) и 2,4-ди-трет-бутилфенол (IV). HAS представляли собой 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (TMP), 4-гидрокси-

1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин (PMP), 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (АТР), 4-N-бутил-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин (ВАТР) и 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксил (TMP-NO). Также были получены симметричные фенол-фенол и HAS-HAS. Синтезированные соединения были испытаны в качестве свето- и термостабилизаторов в полипропилене (PP). Использовался как неокисленный, так и частично окисленный PP. Стабилизирующая эффективность зависит от структуры фенола, а также HAS. Что касается структуры фенола, то наилучшая эффективность при фотоокислении была получена с комбинированным фенолом/ГАС, содержащим 2,6-дизамещенный фенол III для всех используемых ГА. Эффективность фенолов с одним заместителем в орто-положении в комбинированных добавках была намного ниже. Эта разница была довольно небольшой в случае термоокисления. Среди ГА лучшая производительность была получена от производных ТМП и ПМП при фотоокислении неокисленной матрицы ПП. Производные ПМП в отличие от ТМП не очень хорошо стабилизировали частично окисленный ПП. Эффективность комбинированного фенола/ГАС была намного выше, чем эффективность симметричного ГАС/ГАС, несмотря на в два раза более высокую концентрацию активной части в симметричных молекулах. Все комбинированные добавки показали очень хорошую способность стабилизировать ПП от термоокисления. Наибольшая эффективность была достигнута с производными ТМП — около 12 000–14 000 ч для достижения абсорбции карбонила 0,2 при 110°C.

Эффективность термостабилизации ряда фенольных антиоксидантов (Lowinox CA22, Lowinox WSP, Lowinox TBP6, Irganox 3114, Irganox 1330 и Cyanox 1790) определялась в полиэтиленовых пленках с помощью хемилюминесцентного и гидропероксидного анализа и сравнивалась со стандартными системами на основе Irganox 1010 и 1076 [23]. В условиях, как азота, так и кислорода были получены хорошие корреляции между двумя методами, подтверждающие важность и роль функциональности гидропероксида и его стабильности в окислительном процессе. Скорости затухания хемилюминесценции хорошо коррелировали с начальным соответствующим содержанием гидропероксида, которое было мерой антиоксидантной эффективности в полимере. Структура антиоксиданта и летучесть (температуры плавления) были важными параметрами для рассмотрения в любых таких корреляциях и очень сильно связаны с методологией и условиями анализа, т.е. температурой и атмосферой. Некоторые из самих антиоксидантов в азоте демонстрировали сильную хемилюминесценцию, которая, по-видимому, была наследием, связанным с их историей производства и частичным окислением их структур, что давало пероксидные

функциональные возможности. Это было более заметно для сложных антиоксидантных структур. В кислороде наблюдались более высокие уровни хемилюминесценции, и это указывало на некоторый уровень окисления, связанный с антиоксидантными структурами. В экспериментах с изменением температуры хемилюминесцентное излучение было значительным и наблюдалось только при температурах, близких к точкам плавления добавок и/или полимера. Подвижность была, очевидно, существенной особенностью этого реакционного излучения, поскольку хемилюминесценция хорошо наблюдалась при достижении расплавленного состояния. В обычных практических условиях такие уровни хемилюминесценции из-за используемых стабилизаторов не вносят существенного вклада в хемилюминесцентное излучение стабилизированных полимерных материалов.

В работе [18] получены новые антиоксиданты на основе полиэтилена (PE-based), полученные из коммерчески доступного сополимера этилена и винилацетата (EVA) с PE в качестве основной цепи и затрудненными фенолами в качестве боковых групп, и исследован их потенциал для применения в качестве немигрирующих стабилизаторов полиолефинов. Путь синтеза включает типичный гидролиз EVA и реакцию переэтерификации между продуктом гидролиза и метил-3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионатом. Термическая стабильность этих антиоксидантов на основе PE (АО-PE) изучена с помощью термического анализа в воздушной атмосфере и показала, что она выше, чем у антиоксиданта 1076 и антиоксиданта 1010 (АО-1010) из-за их макромолекулярной структуры. Антиоксидантная активность АО-PE оценивается в полипропилене (PP) путем измерения индекса текучести расплава многократно экструдированного стабилизированного PP, и результаты показывают, что антиоксидантная эффективность этих антиоксидантов тесно связана с молекулярной массой.

В работе [20] рассматривается стабилизация полипропилена затрудненными 2,6-ди-трет-бутилфенолами. В основном рассматриваются два аспекта: влияние структуры стабилизатора, его концентрации и температуры на продолжительность индукционного периода через компиляцию литературы, дополненную результатами, полученными на образцах ПП, стабилизированных Irganox 1010 в условиях, в которых физические потери были незначительны. Результаты показывают, что продолжительность индукционного периода почти пропорциональна концентрации фенола и что коэффициент пропорциональности почти не зависит от структуры стабилизатора в исследуемом семействе фенолов. Поэтому для моделирования кинетического поведения всех членов семейства можно использовать уникальный набор кинетических параметров.

Кинетический подход может быть более или менее сложным в зависимости от количества учитываемых вторичных процессов. Результаты моделирования показывают, что двухэтапный процесс позволяет генерировать кинетическое поведение, хорошо согласующееся с экспериментальными тенденциями относительно влияния как концентрации стабилизатора, так и температуры на время индукции.

Эффективность различных коммерческих стерически затрудненных фенольных антиоксидантов изучалась с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для определения времени индукции окисления (ОИТ) антиоксидантных растворов в сквалане [4]. Было отмечено, что  $\alpha$ -токоферол обладает исключительно высокой антиоксидантной активностью. Фактически, после нормализации молекулярной массы и функциональности каждого антиоксиданта,  $\alpha$ -токоферол оказался в два раза эффективнее любого из испытанных коммерческих синтетических стерически затрудненных фенолов. Благодаря измерениям на серии модельных соединений удалось определить аспекты химической структуры  $\alpha$ -токоферола, которые отвечают за его исключительную антиоксидантную эффективность. Результаты показали, что пара-кислород в  $\alpha$ -токофероле в значительной степени отвечает за его исключительно высокую антиоксидантную активность. Большинство коммерческих синтетических стерически затрудненных фенольных антиоксидантов основаны на 2, 6-ди-трет-бутил-4-метилфеноле (ВНТ). Мы сравнили антиоксидантную эффективность ВНТ с эффективностью 2, 6-ди-трет-бутил-4-метоксифенола (ВНА) и обнаружили, что ВНА на 94% эффективнее. Это означает, что может быть выгодно создавать новые коммерческие затрудненные фенольные антиоксиданты, основанные на более эффективной структуре ВНА вместо обычной структуры ВНТ, используемой сегодня. Ожидается, что добавление пара-кислорода (или других электронодонорных групп) к ароматическому кольцу существующих затрудненных фенольных антиоксидантов значительно увеличит их активность.

В патенте [12] предложена улучшенная антиоксидантная композиция, включающая антиоксидант на основе стерически затрудненного фенола, в которой усовершенствование включает в себя, в сочетании с стерически затрудненным фенолом, от примерно 1% до 10% от общей массы, по меньшей мере одного аминоксиданного соединения, имеющего  $pK_b$  от 0,3 до 8,0. Синтезирован ряд производных бензотриазола, циклических амидов и пиримидина, содержащих фрагменты 2,6-ди-трет-бутилфенола [17]. Окислительно-восстановительные свойства полученных соединений изучались с помощью циклической вольтамперометрии на платиновом электроде в ацетонитриле. Окислительные потенциалы всех веществ были

сопоставимы с таковыми у ВНТ. Полученные соединения были протестированы на их антибактериальную активность, и N-(2-(3,5-дигидрокси-4-гидроксибензил)-2-оксоэтил)изатин (32 мкг/мл) проявил хорошую активность против *Staphylococcus aureus*.

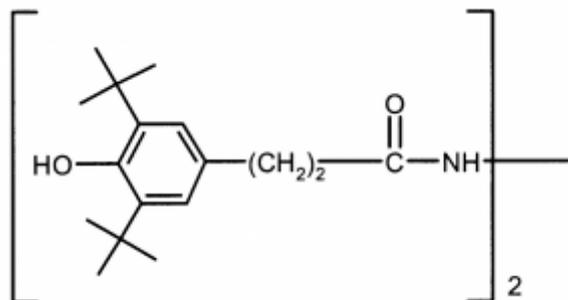
Рассмотрены вопросы кинетики расщепления фенольных антиоксидантов и роль их превращений в процессе ингибированного окисления [19]. Изложены проблемы выбора наилучшего стабилизатора для конкретного случая и представлен метод решения этой проблемы. Однако основная часть статьи посвящена ингибированному окислению полиолефинов.

Извлечение различных стабилизаторов из полимерной матрицы и последующее разделение указанных стабилизаторов является одним из самых важных и сложных начинаний в химии полимеров [15]. Существует множество стабилизаторов, каждый из которых может быть трудно извлекаемым, трудно, если не невозможно, отделяться от других стабилизаторов или требовать очень тщательно подобранных и трудоемких промежуточных стадий для разделения. Некоторые полимерные матрицы даже создают дополнительные проблемы, такие как полиолефины, растворимые только при повышенных температурах. Одним из наиболее устойчивых подходов к извлечению стабилизаторов является экстракция Сокслета. Однако даже этот весьма успешный подход демонстрирует лишь ограниченный успех в отношении извлечения все более значимых олигомерных стабилизаторов или извлечения нескольких стабилизаторов в однократном подходе. Более того, выполнение экстракции Сокслета часто требует  $\geq 24$  ч. По этим причинам альтернативные подходы к извлечению стабилизаторов из полимеров пользуются большим спросом. Подход с огромным потенциалом — твердофазная экстракция, которая позволяет селективно удерживать и обогащать стабилизаторы. Здесь описывается самое первое применение высокотемпературной твердофазной экстракции для экстракции стабилизаторов из полиолефиновых матриц; как и в случае с другими методами экстракции, затем допускается идентификация и количественное определение стабилизаторов. При температурах 140–160°C стало возможным селективно адсорбировать распространенные полиолефиновые стабилизаторы на твердой фазе кремния из их полиолефиновой матрицы. Для прогнозирования условий испытания высокотемпературной твердофазной экстракции необходимы первые испытания ЖХ, предлагающие элегантный подход к разделению полиолефинов от олигомерных стабилизаторов, что было невозможно до сих пор.

Ковалентная иммобилизация затрудненных фенольных групп с потенциальной антиоксидантной активностью на сополимере этилена/ $\alpha$ -олефина (ЕОС) была проведена с помощью реакции

радикального связывания нитроксила (NRC), проведенной в расплаве с пероксидом и радикалом 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ВНВ-Т) [6,14]. Функционализированный ЕОС (ЕОС-g-(ВНВ-Т)) был подвергнут фото- и термоокислению. По сравнению с некоторыми модельными соединениями, содержащими фрагмент (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (ТЕМРО) или затрудненную фенольную единицу, было отмечено, что привитой ВНВ-Т может эффективно способствовать стабилизации полимерной матрицы как при фото-, так и при термоокислении. Кроме того, иммобилизация ВНВ-Т может эффективно увеличить срок службы функционализированных полимеров при контакте полимерных пленок с раствором этанола, тем самым имитируя возможное применение модифицированного полимера.

Одним из ярких примеров стабилизаторов ПЗФ является ВNX MD-1024 (32687-78-8) — это затрудненный фенольный антиоксидант/деактиватор металлов, используемый для снижения или предотвращения вредного воздействия меди или других металлов на различные полимеры. Он представляет собой 1,2-бис(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензоил)гидразин



ВNX MD-1024 высокоэффективен для предотвращения вредного воздействия медных проводников в полимерах, используемых в качестве первичной изоляции проводов и кабелей, включая полипропилен, полиэтилен высокой и низкой плотности и некоторые термопластичные эластомеры. Он также рекомендуется для использования в других полимерных системах, где контакт с металлами может повлиять на свойства и стабильность полимера, включая EPDM, полиэтилен, сшитый пероксидом и радиацией, полибутен, стирольные полимеры, ненасыщенные эластомеры, ПВХ, ПВБ и другие. Другие области применения включают термоплавкие и растворимые клеи, минеральные наполненные пластики, порошковые покрытия и другие покрытия на металлах, резиновые или пластиковые прокладки и пластиковые готовые детали, контактирующие с каталитическими металлами, масла и смазочные материалы в

высокотемпературном контакте с металлами и загрязняющими веществами, а также в качестве поглотителя формальдегида в полиацеталах.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Аскерова А.Р. Синтез и рентгеноструктурное исследование новых практически значимых соединений на основе реакций производных 2,6-ди-трет-бутилфенола с нуклеофилами // Автореферат дис. канд. хим. н. – Баку. – 2021. – 36 с.

2. Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Мамаев А.А., Агаджанян С.И. Окисление пространственно-затрудненных фенолов, гетерогенный катализ. Часть 1. Синтез и свойства титансодержащих катализаторов окисления пространственно-затрудненных фенолов // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30. - № 6. – С. 37-46.

3. Бухаров С.В., Садыкова Ю.М., Умаров Т.Э., Бурилов А.Р. Синтез и антирадикальная активность пространственно-затрудненных фенольных производных льняной целлюлозы // Химия растительного сырья. – 2020. – № 2. – С. 47-54.

4. Вольева В.Б., Овсянникова М.Н., Комиссарова И.Л., Рыжакова А.В. Пространственно-затрудненные фенолы в исследовании структурных эффекторов антибактериальной активности // Журнал Органической химии. – 2021. – Т. 57. - № 2. – С. 188-193.

5. Ершов В.В., Володькин А.А., Прокофьев А.И., Солодовников С.П. Реакции пространственно-затрудненных фенолов и их производных с переносом одного электрона // Успехи химии. – 1973. – Т. 42. - № 9. – С. 740-753.

6. Олудина Ю.Н. Синтез и свойства новых гибридных структур на основе азот- и фосфорсодержащих пространственно затрудненных фенолов // Дис. канд. хим. н. – Иваново. - 2014. – 141 с.

7. Шаехов Т.Р., Гибадуллина Э.М., Криволапов Д.Б., Воронина Ю.К. Синтез новых фосфорорганических аминов, фенолов, полифенолов, содержащих пространственно-затрудненные фенолы // Материалы XIV Молодежной конференции по органической химии. – 2011. – Екатеринбург. – 10-11 мая. – С. 271-273.

8. Aghamaliyev Z.Z., Rasulov Ch.Q., Nazarov I.G., Rzayeva N.S., Naghiyeva M.V. Синтез пространственно-затрудненных метилциклоалкилфенолов и некоторые особенности реакции аминометилирования их аминоэтилнонилилдазолином // Известия Высших Учебных Заведений. Серия Химия и химическая технология. – 2019. – Т. 62. – № 2. – С. 17-24.

9. Breese K.D., Lame-Athe J-F., DeArmitt C. Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E // Polymer Degradation and Stability. – 2000. – Vol. 70. – pp. 89-96.

10. Catalina F., Peinado C., Allen N.S., Corrales T. Chemiluminescence of Polyethylene: The Comparative Antioxidant Effectiveness of Phenolic Stabilizers in Low-Density Polyethylene // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry.* – 2002. – Vol. 40. – N 19. – pp. 3312-3326.

11. Coiai S., Yang C., Tempesti V., Carroccio S.C. Grafting of Hindered Phenol Groups onto Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Copolymer by Nitroxide Radical Coupling // *Polymers.* – 2017. – Vol. 9. – N 12. – pp. 670-674.

12. Jiacheng Zh., Qining K., Bai J., Yang M. Synthesis of a novel organic-inorganic hindered phenol antioxidant derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane and its anti-oxidative behavior in polypropylene // *Polymer Degradation and Stability.* – 2023. – Vol. 218. – N 8. – pp. 110550-110557.

13. Kasza G., Stumphauer T., Nádor A. Hyperbranched polyglycerol nanoparticles based multifunctional, nonmigrating hindered phenolic macromolecular antioxidants: Synthesis, characterization and its stabilization effect on poly(vinyl chloride). – *Polymer.* - 2017. – Vol. 124. – pp. 210-218.

14. Koshelev V.N., Primerova O.V., Vorobyev S.V., Ivanova L.V. Synthesis, Redox Properties and Antibacterial Activity of Hindered Phenols Linked to Heterocycles // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25. – N 10. – pp. 2370-2375.

15. Kot D., Arndt J-H., Macko T., Brull R. Extraction of stabilizers from polymers: Separation of oligomeric hindered amine light stabilizers and phenolic antioxidants from polyolefins using liquid chromatography and high-temperature solid-phase extraction // *Journal of Separation Science.* – 2021. – Vol. 44. – N 12. – pp. 2408-2417.

16. Loginova M.E., Kolchina G.Yu., Babayev E.R., Karimov O.Kh., Movsumzade E.M. Использование математического моделирования для оценки антиокислительной активности S-, Se-содержащих пространственно-затрудненных фенолов // *Известия Высших Учебных Заведений. Серия Химия и химическая технология.* – 2023. – Т. 67. – №1. – С. 89-96.

17. Mosna J., Chmela S., Theumer G., Habicher P. New combined phenol/hindered amine photo- and thermal-stabilizers based on toluene-2,4-diisocyanate // *Polymer Degradation and Stability.* – 2003. – Vol. 80. – pp. 113-136.

18. Molhem A.V. Derivatives of sterically hindered phenols with CH=N-groups: Synthesis, properties and application // *Dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences.* – 2000. – 276 p.

19. Pat. 4011057A. US. 1974. Hindered phenol antioxidant composition containing an amino compound / Sayers G.A. /

20. Shanina E.L., Zaikov G.E. Some Peculiarities of Phenolic Stabilizers' Consumption and the Role of their Transformation Products in

the Oxidation Process // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 1997. – Vol. 38. – N 1-2. – pp. 99-128.

21. Verdu J., Fayolle B., Richaud E. Polypropylene stabilization by hindered phenols – kinetic aspects // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 91. – pp. 17-34.

22. Zhang Y., Li H., Mengru L., Liu W., Qian L. Synthesis and properties of novel polyethylene-based antioxidants with hindered phenols as side groups // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 221. – N 3. – pp. 190410-1900417.

23. Zhigacheva I., Burlakova E.B., Generozova I.P., Shugayev A.P. Role of adaptogens in regulation of bioenergetic mitochondrial function under stress // Журнал мембранной и клеточной биологии. – 2013. – Т.30. – № 4. – С. 313-321

### REFERENCES

1. Askerova A.R. Synthesis and X-ray diffraction study of new practically significant compounds based on reactions of 2,6-di-tert-butylphenol derivatives with nucleophiles // Abstract of Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. – Baku. – 2021. – 36 p.

2. Akhmadullin R.M., Gatiyatullin D.R., Mamayakov A.A., Agadzhanyan S.I. Oxidation of sterically hindered phenols, heterogeneous catalysis. Part 1. Synthesis and properties of titanium-containing catalysts for the oxidation of sterically hindered phenols // Butlerov Communications. – 2012. – Vol. 30. – No. 6. – pp. 37-46.

3. Bukharov S.V., Sadykova Yu.M., Umarov T.E., Burilov A.R. Synthesis and antiradical activity of sterically hindered phenolic derivatives of flax cellulose // Chemistry of plant raw materials. – 2020. – No. 2. – pp. 47-54.

4. Vol'eva V.B., Ovsyannikova M.N., Komissarova I.L., Ryzhakova A.V. Structural hindered phenols in the study of structural effectors of antibacterial activity // Journal of Organic Chemistry. – 2021. – Vol. 57. – No. 2. – pp. 188-193.

5. Ershov V.V., Volod'kin A.A., Prokofiev A.I., Solodovnikov S.P. Reactions of sterically hindered phenols and their derivatives with one electron transfer // Uspekhi Chem. – 1973. – V. 42. – № 9. – pp. 740-753.

6. Oludina Yu.N. Synthesis and properties of new hybrid structures based on nitrogen- and phosphorus-containing sterically hindered phenols // Diss. Cand. Chem. Sci. – Ivanovo. – 2014. – 141 p.

7. Shaekhov T.R., Gibadullina E.M., Krivolapov D.B., Voronina Yu.K. Synthesis of new organophosphorus amines, phenols, polyphenols containing sterically hindered phenols // Proceedings of the XIV Youth Conference on Organic Chemistry. – 2011. – Ekaterinburg. – May 10-11. – pp. 271-273.

8. Aghamaliyev Z.Z., Rasulov Ch.Q., Nazarov I.G., Rzyayeva N.S., Naghiyeva M.V. Synthesis of sterically hindered methylcycloalkylphenols and some features of the reaction of their aminomethylation with aminoethylnonyl

dazoline // *News of Higher Educational Institutions. Series Chemistry and Chemical Technology.* – 2019. – Т. 62. – № 2. – С. 17-24.

9. Breese K.D., Lame-Athe J-F., DeArmitt C. Improving synthetic hindered phenol antioxidants: learning from vitamin E // *Polymer Degradation and Stability.* – 2000. – Vol. 70. – pp. 89-96.

10. Catalina F., Peinado C., Allen N.S., Corrales T. Chemiluminescence of Polyethylene: The Comparative Antioxidant Effectiveness of Phenolic Stabilizers in Low-Density Polyethylene // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry.* – 2002. – Vol. 40. – N19. – pp. 3312-3326.

11. Coiai S., Yang C., Tempesti V., Carroccio S.C. Grafting of Hindered Phenol Groups onto Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Copolymer by Nitroxide Radical Coupling // *Polymers.* – 2017. – Vol. 9. – N 12. – pp. 670-674.

12. Jiacheng Zh., Qining K., Bai J., Yang M. Synthesis of a novel organic-inorganic hindered phenol antioxidant derived from polyhedral oligomeric silsesquioxane and its anti-oxidative behavior in polypropylene // *Polymer Degradation and Stability.* – 2023. – Vol. 218. – N 8. – pp. 110550-110557.

13. Kasza G., Stumphauer T., Nádor A. Hyperbranched polyglycerol nanoparticles based multifunctional, nonmigrating hindered phenolic macromolecular antioxidants: Synthesis, characterization and its stabilization effect on poly(vinyl chloride). – *Polymer.* – 2017. – Vol. 124. – pp. 210-218.

14. Koshelev V.N., Primerova O.V., Vorobyev S.V., Ivanova L.V. Synthesis, Redox Properties and Antibacterial Activity of Hindered Phenols Linked to Heterocycles // *Molecules.* – 2020. – Vol. 25. – N 10. – pp. 2370-2375.

15. Kot D., Arndt J-H., Macko T., Brull R. Extraction of stabilizers from polymers: Separation of oligomeric hindered amine light stabilizers and phenolic antioxidants from polyolefins using liquid chromatography and high-temperature solid-phase extraction // *Journal of Separation Science.* – 2021. – Vol. 44. – N 12. – pp. 2408-2417.

16. Loginova M.E., Kolchina G.Yu., Babayev E.R., Karimov O.Kh., Movsumzade E.M. Использование математического моделирования для оценки антиокислительной активности S-, Se-содержащих пространственно-затрудненных фенолов // *Известия Высших Учебных Заведений. Серия Химия и химическая технология.* – 2023. – Т. 67. – №1. – С. 89-96.

17. Mosna J., Chmela S., Theumer G., Habicher P. New combined phenol/hindered amine photo- and thermal-stabilizers based on toluene-2,4-diisocyanate // *Polymer Degradation and Stability.* – 2003. – Vol. 80. – pp. 113-136.

18. Molhem A.V. Derivatives of sterically hindered phenols with CH=N-groups: Synthesis, properties and application // *Dissertation for the degree of Doctor of Chemical Sciences.* – 2000. – 276 p.

19. Pat. 4011057A. US. 1974. Hindered phenol antioxidant composition containing an amino compound / Sayers G.A. /

20. Shanina E.L., Zaikov G.E. Some Peculiarities of Phenolic Stabilizers' Consumption and the Role of their Transformation Products in the

Oxidation Process // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 1997. – Vol. 38. – N 1-2. – pp. 99-128.

21. Verdu J., Fayolle B., Richaud E. Polypropylene stabilization by hindered phenols – kinetic aspects // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol. 91. – pp. 17-34.

22. Zhang Y., Li H., Mengru L., Liu W., Qian L. Synthesis and properties of novel polyethylene-based antioxidants with hindered phenols as side groups // Macromolecular Chemistry and Physics. – 2020. – Vol. 221. – N 3. – pp. 190410-1900417.

23. Zhigacheva I., Burlakova E.B., Generozova I.P., Shugayev A.P. Role of adaptogens in regulation of bioenergetic mitochondrial function under stress // Журнал мембранной и клеточной биологии. – 2013. – Т.30. – № 4. – С. 313-321.

#### *Информация об авторе*

**М.В. Нагиева** – канд. хим. наук, вед. науч. сотр. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана;

**Ч.К. Расулов** – д-р хим. наук, профессор, зав. лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана;

**С.Т. Рустамов** – канд. хим. наук, докторант лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана.

#### *Information about the author*

**M.V. Naghiyeva** – candidate of chemical sciences, doctorant of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan;

**Ch.Q. Rasulov** – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan;

**S.T. Rustamov** – candidate of chemical sciences, doctorant of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan.

*Статья поступила в редакцию 13.09.2024; принята к публикации 10.10.2024.*

*The article was submitted 13.09.2024; accepted for publication 10.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.541.3

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-113-131

### ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ АНИЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

**Чингиз Князь оглу Расулов<sup>1</sup>, Гюнай Заман гызы Гейдарли<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> *Институт нефтехимических процессов Министерства науки  
и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан  
rchk49@mail.ru*

**Аннотация.** Анизол является одним из важных органических соединений, находящихся широкое применение в различных областях промышленности. Он представляет собой метиловый эфир фенола и вступает в самые различные реакции. В этой работе рассмотрены результаты исследований в области реакции ацилирования анизола, а также показаны основные области применения продуктов реакции ацилирования анизола.

**Ключевые слова:** анизол, эфиры фенола, природные фенольные соединения, ацилирование анизола, производные ациланизола

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Науки Азербайджана, Грант № АЕФ-МГС-2024-2(50)-16/11/4-М-11.

**Для цитирования:** Расулов Ч.К., Гейдарли Г.З. Изучение реакции ацилирования анизола и его производных // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 113-131.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

**Chingiz Q. Rasulov<sup>1</sup>, Gunay Z. Heydarli<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> *Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and  
Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
rchk49@mail.ru*

### STUDY OF THE ACYLATION REACTION OF ANISOLE AND ITS DERIVATIVES

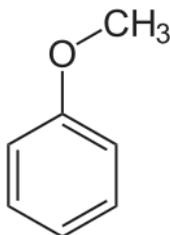
**Abstract.** Anisole is one of the important organic compounds that finds wide application in various fields of industry. It is a methyl ether of phenol and enters into a variety of reactions. In this paper, we review the results of research in the field of anisole acylation reaction, and also show the main areas of application of the products of the anisole acylation reaction.

**Keywords:** anisole, phenol esters, natural phenolic compounds, acylation of anisole, acylanisole derivatives

**Acknowledgments:** The work was carried out with the financial support of the Azerbaijan Science Foundation, Grant no. AEG-MC-2024-2(50)-16/11/4- M-11.

**For citing:** Rasulov Ch.Q., Heydarli G.Z. Study of the acylation reaction of anisole and its derivatives // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3:113-131.

Анизол (метоксибензол, метилфениловый эфир)  $C_6H_5OCH_3$  представляет собой метиловый эфир фенола, органическое вещество, относится к простым эфирам.



АНИЗОЛ

Анизол — бесцветная жидкость с приятным запахом. Легко растворим в этаноле, диэтиловом эфире, бензоле. Плохо растворим в воде (0,15 г/100 г воды). Он имеет следующие физико-химические показатели: плотность 0,9954 г/см<sup>3</sup>, температура плавления минус 37,5<sup>0</sup>С, температура кипения 153,8<sup>0</sup>С, температура вспышки 41<sup>0</sup>С, температура самовоспламенения 475<sup>0</sup>С, показатель преломления 1,5178. Анизол используется как растворитель и как промежуточный продукт в производстве красителей, лекарств и душистых веществ.

В промышленности анизол получают несколькими способами в частности взаимодействием фенолята натрия с метилсульфатом натрия, взаимодействием фенола и метанола. Также можно получить анизол при взаимодействии фенолята натрия с хлористым метилом. В лабораторных условиях анизол получают взаимодействием фенола и диметилсульфата в водно-щелочной среде.

Одной из важных реакций органической химии является реакция ацилирования анизола. В этой работе нами рассмотрены

наиболее важные результаты исследований в этой области. Так, в работе [17] на катализаторе HZSM-5 жидкофазное ацилирование анизола карбоновой кислотой приводило к образованию фенилкарбонowego эфира при более низких температурах ( $< 403$  K), тогда как при более высоких температурах ( $> 423$  K) преобладающим продуктом был 4-ациланизол.

Катализатор ZIF-8, модифицированный кремневольфрамовой кислотой (STA), был разработан простым методом пропитки для реакции ацилирования по Фриделю–Крафтсу. Наилучшая производительность наблюдалась на 20 мас.% STA/ZIF-8, при этом конверсия анизола и селективность по отношению к *n*-бензоиланизолу достигали 99,2 и 93,5% соответственно [8]. Физическая адсорбция  $N_2$ , XRD, FT-IR, TGA и характеристики пиридина FT-IR показали, что введение STA в ZIF-8 не изменило его основную структуру, но увеличило плотность кислотных центров, что обещало улучшенную каталитическую производительность полученного катализатора. Более того, производительность катализатора была дополнительно подтверждена с помощью серии субстратов с донором электронов или группой замещения, поскольку все субстраты могли быть эффективно преобразованы в соответствующий *n*-изомер.

Сообщается [26], что ацилирование Фриделя–Крафтса является одним из важнейших методов получения ароматических кетонов, которые используются в производстве тонких и специальных химикатов, а также фармацевтических препаратов. В данной работе авторы сообщают об эффективной и удобной процедуре ацилирования анизола уксусным ангидридом с использованием иерархического пористого катализатора ZSM-5. Иерархический пористый катализатор ZSM-5 был синтезирован с использованием стирол-бутадиенового каучука (SBR) в качестве макропористого шаблона. Катализаторы были охарактеризованы по их структурным особенностям с использованием анализов XRD, SEM и FT-IR. Было подробно изучено влияние температуры, молярного соотношения и веса катализатора на ацилирование анизола. Параметры реакции, такие как молярное соотношение анизола к уксусному ангидриду, вес катализатора и температура реакции, были оптимизированы как 5:1, 0,2 г и 70 °C соответственно. Описанный здесь метод является экологически безопасным и заменяет обычный катализатор высокоактивным и пригодным для повторного использования.

Синтез 4-метоксипропиофенона, промежуточного продукта для производства тонких химикатов и фармацевтических препаратов, был осуществлен путем ацилирования по Фриделю–Крафтсу анизола пропионовым ангидридом с использованием различных твердых кислотных катализаторов [13]. Реакции проводились в условиях отсутствия растворителя. Новый мезопористый суперкислотный

катализатор UDCaT-5, разработанный в нашей лаборатории, оказался наиболее активным, селективным и надежным. Конверсия пропионового ангидрида и селективность по 4-метоксипропиофенону при мольном соотношении анизола к пропионовому ангидриду 5:1 с использованием UDCaT-5 ( $0,05 \text{ г/см}^3$ ) при 383 К составили 57% и 98,6% соответственно. Влияние различных параметров реакции на скорость реакции и селективность было исследовано для выведения внутренней кинетики реакции. На основе экспериментальных данных была разработана подходящая кинетическая модель, которая следует механизму Эли-Ридила.

Многочисленные усилия были направлены на разработку твердых кислотных катализаторов с более высокой активностью и стабильностью, заменяющих гомогенный катализ для реакции ацилирования Фриделя-Крафтса (FC) [24]. В этом исследовании одно- и многослойные цеолиты MWW используются в качестве хорошо определенных модельных катализаторов для изучения механизма влияния микромасштабной структуры цеолитов MWW на кинетику ацилирования анизола уксусным ангидридом. Установлено, что ацилирование анизола осуществляется исключительно на внешних кислотных центрах цеолитов MWW и следует механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Однослойный MWW (SL-MWW) с большим количеством внешних кислотных центров проявляет более низкую каталитическую активность для ацилирования анизола в периодической реакции, тогда как стабильность рециркуляции SL-MWW явно выше, чем у многослойного MWW (ML-MWW). Результаты кинетики показывают, что большая константа равновесия адсорбции продукта вместе с эффектом ограничения в карманах 12MR на поверхности SL-MWW приводит к затрудненной десорбции продукта и малой константе скорости. Следовательно, благоприятный массоперенос и диффузия SL-MWW сдерживаются в периодической реакции и в условиях низкой температуры. На основании этих результатов был проведен непрерывный проточный процесс с неподвижным слоем при повышенной температуре (493 К), чтобы подчеркнуть структурные преимущества цеолита SL-MWW. Срок службы SL-MWW может достигать 300 ч в оптимальных условиях реакции, что является потенциальным катализатором для промышленного применения в области реакций ацилирования FC.

Пористый монтмориллонит (ПММТ) был получен из природного монтмориллонита (ММТ) путем функционализации с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) и интеркаляции катионным картофельным крахмалом в качестве матрицы [14]. Фосфорновольфрамную кислоту (ФВК), нанесенную на ПММТ, синтезировали методом мокрой пропитки. Полученный ПММТ показал заметное увеличение площади поверхности от низкого

значения  $191 \text{ м}^2/\text{г}$  для исходного ММТ до высокого значения  $930 \text{ м}^2/\text{г}$  для ПММТ. Исследования кислотности путем адсорбции пиридина с последующей ИК-Фурье-спектроскопией показали, что как ММТ, так и ПММТ обладают сильными кислотными центрами Льюиса. Напротив, было показано, что поверхностная кислотность ФВК, включенного в ПММТ, значительно увеличивается за счет образования преимущественно бренстедовских кислотных центров. Каталитическую активность этих материалов оценивали при ацилировании анизол по Фриделю-Крафтсу пропионовым ангидридом. Катализатор РММТ/30ФВК, который обладает наибольшим числом кислотных центров Бренстеда, показал превосходную каталитическую активность, обеспечивая селективность до 95% по отношению к основному продукту, *n*-метоксипропиофенону.

Ацилирование анизол по Фриделю-Крафтсу фталевым ангидридом проводили на нескольких типах сульфатированных циркониевых катализаторов, приготовленных из циркониевого геля: JRC-ZRO-2, JRO-ZRO-3, JRC-ZRO-4 и JRO-ZRO-5, которые эталонные катализаторы, поставляемые Комитетом по эталонным катализаторам Общества катализа Японии, методом равновесной адсорбции и методом замешивания [6]. Единственным продуктом был диацилированный продукт  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]_2$ ; моноацилированного продукта  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)]\text{COOH}$  не наблюдалось. Однако большое количество моноацилированного продукта было получено, когда ацилирование катализировалось растворенным  $\text{AlCl}_3$ . Моноэтиловый эфир фталевой кислоты получали последующей обработкой катализатора этанолом. Время реакции и температура мало влияли на выход этилового эфира. Диацилированный продукт, вероятно, образуется при присоединении двух анизолов к одной карбонильной группе фталевого ангидрида с последующей перегруппировкой анизольной группы на углерод другой карбонильной группы, поскольку другая карбонильная группа фталевого ангидрида, вероятно, активизируется при поверхности суперкислоты. Наблюдения с различными твердыми суперкислотными катализаторами показали, что суперкислотные центры на поверхности необходимы для образования диацилированного продукта.

Ацилирование анизол по Фриделю-Крафтсу с использованием октановой кислоты в качестве зеленого ацилирующего агента изучено на цеолитах, не содержащих растворитель [22]. Установлено, что смешанная органическая кислота, состоящая из винной кислоты и щавелевой кислоты, модифицированный цеолит H $\beta$  (M $\alpha$ x-H $\beta$ ), показал лучшие каталитические характеристики среди исследованных катализаторов. Конверсия октановой кислоты и селективность по *n*-октаноиланизолу составили 72,7% и 82,5% соответственно. Анализ

индуктивно-связанной плазмы (ICP) и MAS-ЯМР  $^{27}\text{Al}$  показали dealюминирование исходного цеолита H $\beta$  из-за обработки смешанной органической кислотой, что приводит к более доступным активным центрам и объясняет лучшую каталитическую активность цеолита Mix-H $\beta$ . Кроме того, более низкая сила кислотных центров Льюиса и кислотных центров Бренстеда цеолита Mix-H $\beta$ , как показано с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье после адсорбции пиридина (Py-IR), выгодна для подавления деметилирования анизола и последующей этерификации, таким образом, образуется фенол, что объясняет его более высокую селективность по отношению к *n*-октаноиланизолу.

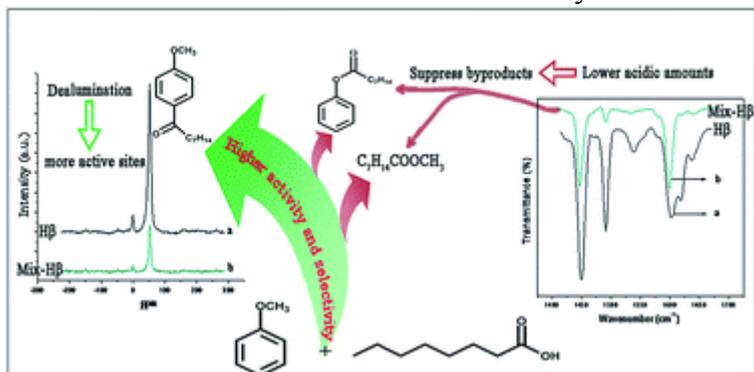


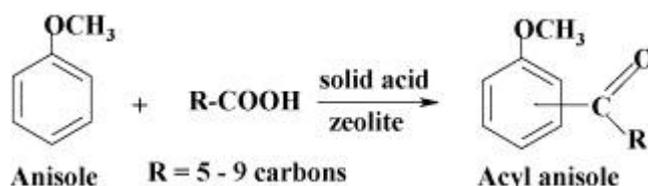
Рис. 1. Схема ацилирования анизола октановой кислотой в присутствии цеолитов

Реакции Фриделя-Крафтса, катализируемые цеолитом, были исследованы с использованием уксусного ангидрида в качестве ацетилирующего агента и уксусной кислоты в качестве растворителя [15]. Было выявлено, что реакция анизола гладко происходила количественно в течение 3 ч с использованием цеолита морденита с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ , а при  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 110$  увеличение кислотности Бренстеда позволило полностью прореагировать в течение 2 ч. Кроме того, было обнаружено, что селективность 4-метоксиацетофенона (4-МА) среди изомеров является количественной, никаких побочных продуктов и/или изомеров не было обнаружено. Благодаря превосходной способности к переработке и повторному использованию цеолит морденита показал как минимум 30-кратное количественное увеличение, как конверсии анизола, так и селективности 4-МА. Были охарактеризованы свежие и использованные после 30 раз катализаторы морденита. Эта возможность, очевидно, указывает на достаточную селективность катализатора формы морденитового цеолита и дает зеленый синтетический инструмент для гетерогенной реакции ацилирования.

Наноразмерные бета-цеолиты с размером кристаллов 80–100 нм были синтезированы методом поверхностной мокрой обработки [5]. Наноразмерные цеолиты NBeta проявляют гораздо более высокую активность и стабильность в ацилировании по Фриделю–Крафтсу анизола и толуола уксусным ангидридом, чем обычные цеолиты с большим размером частиц. Небольшой размер кристаллов наноразмерных цеолитов может привести к появлению более доступных активных центров и затем повысить каталитическую активность. Открытые отверстия пор в наноразмерных цеолитах позволяют быстро десорбировать тяжелые продукты из катализатора и затем могут уменьшить занятость активных центров за счет адсорбции продуктов; это может затем облегчить дезактивацию катализатора и улучшить стабильность катализатора.

Показано [21], что реакция ацилирования анизола хорошо катализируется на мезопористом кремнеземе МСМ-41. Ацилирование анизола карбоксильными ангидридами больших молекулярных размеров, такими как гексановый ангидрид и бензойный ангидрид, протекало с отличными или хорошими выходами при 453 К, в то время как небольшие молекулы, включая пропионовый и уксусный ангидриды, давали умеренные выходы. Наличие наноразмерных пор МСМ-41 было необходимо для генерации каталитической активности, в то время как содержание Al оказывало незначительное влияние на катализ.

Ацилирование анизола длинноцепочечными карбоновыми кислотами (гексановой, октановой и декановой) изучено на трех крупнопористых цеолитах – бета (БЕА), фожазите (ФАУ) и мордените (МОР) [19]. Ацилирование анизола длинноцепочечными кислотами дает в основном кетон (4-метоксифенилалкилкетон) и небольшие количества сложного эфира (фенилалканоат). Результаты показали, что на реакцию влияют тип цеолита и его соотношение Si/Al (кислотность), помимо длины цепи (числа атомов углерода) карбоновой кислоты. При ацилировании анизола гексановой кислотой активность цеолитов возрастала по мере dealюминирования, что приводило к образованию мезопор, что приводило к снижению диффузионного сопротивления цеолитов. Установлено, что реакционная способность кислот в реакции ацилирования снижается с увеличением числа атомов углерода. Экспериментальные данные были уложены в кинетическую модель псевдопервого порядка.



Метоксиацетофеноны были синтезированы методом ацилирования анизол по Фриделю-Крафтсу уксусным ангидридом с использованием катализатора на основе гетерополифосфорновольфрамовой кислоты (HPW) на кремнеземе [11]. Высокие конверсии и очень высокая р-селективность были достигнуты в интервале температур 61–110°C. Тем не менее, катализатор, по-видимому, дезактивировался через полчаса при 61 и 83°C, в основном за счет сильной, но обратимой адсорбции продуктов. Очистка отработанного катализатора восстановила активность, что указывает на то, что он был стабилен в условиях эксперимента и что активный HPW недостаточно выщелачивался из кремнеземного носителя. Несмотря на это, более медленное, но прогрессирующее коксование дезактивировало катализатор.

Стабильный цеолит HBEA с высокой площадью поверхности и сильными кислотными центрами был синтезирован из экстракта кремния на основе угольной летучей золы с помощью непрямого гидротермального синтеза [23]. Быстрое время гидротермальной кристаллизации HBEA 8, 10 и 12 ч было достигнуто за счет сниженной молярной доли воды в составе синтеза. Цеолиты HBEA, полученные из экстракта кремния летучей золы, демонстрировали четко определенную сфероидальную кристаллическую морфологию с однородными размерами частиц 192, 190 или 239 нм, полученными после 8, 10 или 12 ч времени синтеза соответственно. Высокая площадь поверхности и микропористая площадь 702 и 722 м<sup>2</sup>/г были достигнуты в зависимости от более короткой продолжительности гидротермального синтеза (10 и 24 ч соответственно) по сравнению с 48 или 72 ч, что привело к получению цеолитов HBEA с более низкой площадью поверхности 538 и 670 м<sup>2</sup>/г. Аналогично, измерения температурно-программируемой десорбции цеолитов HBEA на основе летучей золы выявили наличие слабых и сильных кислотных центров в цеолите. Субмикронные размеры кристаллов с четко определенной пористостью цеолитов HBEA усилили диффузию молекул анизол и бензоилхлорида к активным кислотным центрам и, следовательно, показали лучшую конверсию и селективность в продуктах ацилирования. Была достигнута высокая конверсия бензоилхлорида с анизолом, достигающая 83% с селективностью 93–96% по отношению к 4-метоксиацетофенону.

В работе [9] разработан новый метод синтеза арилкетонов посредством I2-ДМФ-опосредованного ацилирования ароматических субстратов по Фриделю-Крафтсу. Реакция применима к активированным ароматическим соединениям. Настоящий процесс осуществляется в условиях минимальных отходов и энергозатрат по сравнению с использованием молекулярного йода. Исследованы

параметры реакции, влияющие на катализируемое глиной ацилирование анизола, и кинетика реакции [16]. Реакция следует кинетике первого порядка, и предложен механизм, основанный на адсорбции Ленгмюра-Хиншельвуда.

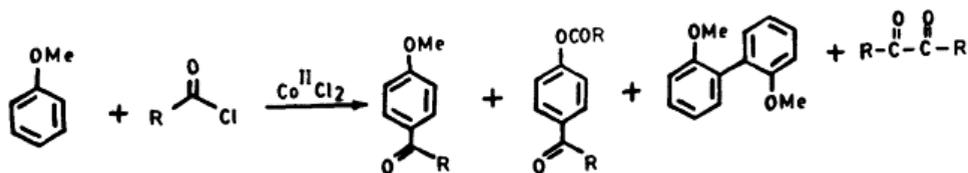
Авторы работы [25] сообщают, что ацилирование ароматических соединений имеет большое промышленное значение для получения промежуточных продуктов, которые используются в производстве фармацевтических препаратов, инсектицидов, парфюмерии, агрохимикатов и других химикатов. Только продажи фармацевтических препаратов в 1998 году оценивались в 124,5 миллиарда долларов. Например, ацилирование изобутилбензола фтористым водородом в настоящее время используется для получения 4-изобутилацетофенон, ключевой промежуточный продукт для массового активного фармацевтического ибупрофена. Однако использование большого количества опасных катализаторов (например, катализатора на основе кислоты Льюиса, такого как  $AlCl_3$ ) и растворителей (например, нитробензол) для достижения высокой селективности проводят большинство традиционных методов ацилирования Фриделя-Крафтса, которые по своей сути являются сильно загрязняющими. Разработка эффективного и экологически чистого безопасного каталитического ацилирования ароматических соединений с помощью реакции Фриделя-Крафтса остается серьезной проблемой и имеет высокий приоритет для чистых технологий. Ацилирование анизола уксусным ангидридом с использованием бета-цеолитного катализатора с высоким каркасным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$  в отсутствие и присутствии сверхкритического  $CO_2$  в качестве растворителя исследовали в реакторе периодического действия высокого давления емкостью 25 мл из нержавеющей стали (SS 316). Эффекты условий реакции (например, температуры, концентрации катализатора, времени реакции и давления и т. д.) на конверсию анизола и выход продукта также оценивают с использованием 0,2-0,8 г катализатора при 60-150°C и давлении около 1200–3000 фунтов на квадратный дюйм. Показано, что на основе цеолита и диоксида углерода подход показывает многообещающие перспективы в качестве более экологичной альтернативы традиционному, грязному и сильно загрязняющему окружающую среду методу. Процессы ацилирования Фриделя-Крафтса, в которых обычно используется нерегенерируемая кислота Льюиса, такая как алюминий хлорид ( $AlCl_3$ ) в качестве катализатора и нитробензол в качестве растворителя. Кинетика и механизмы ацилирования анизола в сверхкритическом диоксиде углерода, эффекты сверхкритического  $CO_2$ , свойства катализатора, а также различные параметры процесса, влияющие на конверсию анизола и выход основного продукта, 4-метила были изучены в работе.

Ацилирование анизола в паровой фазе уксусным ангидридом в реакторе с неподвижным слоем проведено на различных ферритах [3]. Конверсия анизола составила 98,50%, а селективность по 4-метоксиацетофенону (4-МАП) составила 99,24%. Максимальный выход наблюдался при варьировании молярного соотношения, массово-часовой объемной скорости (WHSV), катализаторов и температуры. Активность катализатора различна в зависимости от кислотности из-за распределения ионов в решетке шпинели ферритной системы. Каталитическая активность играет важную роль в превращении реагента.

Две соли имидазолия, нанесенные на  $AlCl_3$ , были приготовлены и использованы в качестве катализаторов для ацилирования анизола [20]. Стандартные условия для реакции были оптимизированы. Ацилирование анизола с использованием этих имидазолия, нанесенных на  $AlCl_3$ , дало желаемый продукт с высоким процентным выходом за короткий период времени. Результаты показали, что соли имидазолия, нанесенные на  $AlCl_3$ , подходят для этой реакции, когда молярное соотношение  $AlCl_3$ : имидазолий составляет 2:1, и реакция гладко протекает даже при низкой температуре, такой как  $0^\circ C$ . Более того, катализатор, нанесенный на  $AlCl_3$ , продемонстрировал многообещающую возможность повторного использования после каталитического трехразового использования без потери свойств.

Реакционная способность цеолита H-Beta, синтезированного непосредственно из кристаллической золы рисовой шелухи в различных соотношениях геля  $SiO_2/Al_2O_3$ , была изучена в ацилировании анизола по Фриделю-Крафтсу пропионовым ангидридом [28]. Реакции проводились в реакторе периодического действия в разное время и при разных температурах реакции для получения оптимальных условий ацилирования. Продукты, идентифицированные с помощью газовой хроматографии, показали, что *p*-метоксипропиофенон является основным продуктом, а пропионовая кислота – основным побочным продуктом. Катализатор H-Beta из соотношения геля  $SiO_2/Al_2O_3 = 27$  дал самую высокую активность с конверсией анизола 88,9% и селективностью продукта по отношению к *p*-метоксипропиофенону 75,3%. Оптимальные условия ацилирования были приняты при температуре реакции  $100^\circ C$  в течение 4 часов реакции. Исследование показало, что реакция ацилирования следует механизму электрофильного ароматического замещения, катализируемого кислотными центрами Бренстеда цеолита H-Beta.

Катализируемое хлоридом кобальта (II) ацилирование анизола различными хлорангидридами протекает через ацильный радикал с образованием *n*-ацилированных анизолов с хорошими выходами [16].



Комплекс хлорида сурьмы (III) ( $\text{SbCl}_3$ ) и хлорида триэтилбензиламмония (ТЭБА), названный бис-пентахлорантимонат (триэтилбензиламмония) (III) ( $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]_2\text{SbCl}_5$ ) описан как новый катализатор реакций ацилирования Фриделя Крафтса ароматических соединений ацилхлоридами. Этот катализатор устойчив к атмосферному воздействию и влаге и обладает минимальной токсичностью. Его использование быстрое и чистое. Кроме того, возможность повторного использования, простота выполнения, экологически чистые мягкие условия реакции, короткое время реакции, высокие выходы и простота обработки — еще несколько преимуществ этого катализатора [2].

Было обнаружено, что  $\text{P}_2\text{O}_5$  является высокоэффективным и экологически чистым катализатором для жидкофазного ацилирования АКТИВИРОВАННЫХ ароматических субстратов, дающих ароматические кетоны (45-93%) региоселективным образом [18]. Как ароматические, так и алифатические карбоновые кислоты могут быть использованы в качестве источника ацилирования. Процесс, в частности, продемонстрирован в масштабе 100 г в случае анизолы и уксусной кислоты для получения 4-метоксиацетофенона.

Авторы работы [12] отмечают, что ацилирование ароматических соединений по Фриделю-Крафтсу используется в производстве многих фармацевтических, агрохимических и парфюмерных соединений. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу протекает в присутствии кислотных катализаторов. Современная промышленная практика предполагает использование стехиометрических (или более) количеств галогенидов металлов (кислот Льюиса, таких как  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) в качестве катализаторов и ацилхлоридов в качестве ацилирующих агентов, что приводит к значительному образованию побочных продуктов, помимо эксплуатационных трудностей из-за коррозионная природа кислот и галогенидов. Для устранения коррозии и экологических проблем стала необходимостью замена традиционных минеральных кислот твердыми кислотными катализаторами. Существует много типов твердых кислот, таких как цеолиты, гетерополикислоты, сульфированные смолы и сульфатированные оксиды металлов, которые обладают различной кислотностью. Среди них цеолиты широко используются в качестве твердых кислотных катализаторов в нефтяных и нефтехимических процессах.

Широкопористые цеолиты Y, бета и морденит оказались особенно подходящими для применения в синтезе тонких химикатов. В данной работе сообщается об ацилировании анизола по Фриделю-Крафтсу длинноцепочечной карбоновой кислотой (лауриновой кислотой) на бета-цеолите (БЭА). Исходный цеолит, полученный из коммерческого источника, был модифицирован различными обработками, такими как деалюминирование, десиликирование и ионный обмен, для увеличения его активности в реакции ацилирования. В настоящем исследовании соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{SAR} = 25$ ) исходного БЭА было изменено деалюминированием  $\text{HNO}_3$  (до  $\text{SAR}$  58, 88 и 170) и десиликированием гидроксидом тетрапропиламмония (ТРОН). Кислотность изменяли путем замены исходной формы  $\text{NH}_4$  на ионы  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . Образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции (РФА), рентгенофлуоресцентной спектроскопии (РФА), изотермы адсорбции  $\text{N}_2$  и температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака. Результаты XRD показали, что структура БЭА сохранялась после различных обработок. Все катализаторы были испытаны при ацилировании анизола по Фриделю-Крафтсу лауриновой кислотой. Реакции проводили при температуре  $155^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении в двугорлом потоке RB. Газохроматографический анализ продуктов выявил образование в качестве продукта преимущественно *para*-изомера кетона а [1-(4-метоксифенил)додекан-1-она]. *O*- и *m*-изомеры образовывались в гораздо меньших количествах. Побочными продуктами реакции были небольшие количества фенола, метанола и неидентифицированных соединений. В то время как легкое деалюминирование увеличивало активность, сильное деалюминирование снижало активность. Аналогичным образом, десиликация и ионообменная обработка также увеличили активность цеолита. Наибольшей активностью обладал Zn-обменный БЭА. Конверсия (мас.%, в пересчете на лауриновую кислоту) по исходному образцу ( $\text{SAR} = 25$ ) составила 38 %, а конверсия по другим образцам составила: i) деалюминированный БЭА, 52 % для  $\text{SAR}$  58 > 11 % для  $\text{SAR}$  88 > 5 % за 170 рывлов; ii) десиликированный БЭА 54 % для DS1, 48 % для DS2 и iii) метаобменные образцы, 72 % для Zn-БЭА, 67 % для Fe-БЭА и 59 % для Ce-БЭА. Представлены вероятные причины наблюдаемых изменений активности при деалюминировании, десиликации и ионообменных обработках.

Ацилирование анизола октановой кислотой по Фриделю-Крафту проводили на оксиде вольфрама ( $\text{WO}_3$ ), нанесенном на различные типы оксидных носителей [1]. Авторы обнаружили, что наибольшая активность была получена при использовании в качестве носителя  $\text{TiO}_2$ . Установлено, что  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  активен при ацилировании анизола карбоновыми кислотами с различной длиной алкильной цепи

(C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>). Катализатор WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> можно было перерабатывать до 5 раз без дезактивации. Частота оборота (TOF) катализатора тесно коррелировала с электроотрицательностью катиона носителя, используемого для WO<sub>3</sub>. Когда в качестве носителя использовался сильный основной оксид, такой как CeO<sub>2</sub>, сила кислоты WO<sub>3</sub> уменьшалась, тогда как сильная кислотность WO<sub>3</sub> сохранялась на слабоосновном носителе, таком как TiO<sub>2</sub>. Это объясняет, почему сила кислоты и, следовательно, активность оказались самыми высокими для катализатора WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. Тенденция каталитических характеристик соответствовала порядку кислотной силы WO<sub>3</sub> на различных носителях, измеренной методом температурно-программированной десорбции NH<sub>3</sub>.

Ацилирование анизола по Фриделю-Крафтсу было проведено с использованием Envirocat EPIC<sup>R</sup> в качестве нового гетерогенного катализатора и бензойных кислот в условиях кипячения [27]. Этот метод подходит для региоселективного ацилирования активированных ароматических соединений бензойными кислотами, имеющими электронодонорные заместители.

Ацилирование анизола и 3-метиланизола проводили с несколькими ацилирующими реагентами (ацелирование AcCl и Ac<sub>2</sub>O и бромацелирование BrAcCl и (BrAc)<sub>2</sub>O) на различных твердых кислотных катализаторах [10]. Условия реакции были оптимизированы с учетом ацилирующего реагента, общего выхода, твердого кислотного катализатора и селективности продуктов. В то время как ацилирование анизола ацетилхлоридом или уксусным ангидридом приводило к его полному превращению в *para*-замещенный ацетофенон, использование бромацетилбромида или бромуксусного ангидрида давало также *ortho*-замещенный продукт. Ацилирование 3-метиланизола также давало как *para*-, так и *ortho*-замещения, а распределение продуктов зависело от условий реакции и типа катализатора. Было обнаружено, что в то время как более кислые катализаторы (цезиевая соль гетерополикислоты и цеолиты) были наиболее активны в отношении ацилирования анизола, наиболее активными катализаторами ацилирования 3-метиланизола были ионообменные катализаторы. Использование цеолита HY-740 привело к самой высокой *ortho*-селективности в ацилировании анизола бромацетилбромидом и бромуксусным ангидридом и в ацилировании 3-метиланизола уксусным ангидридом.

Особые физико-химические свойства двумерных (2D) наноматериалов привлекли исследовательский интерес к разработке новых синтетических технологий и изучению их потенциальных приложений в области катализа [4]. Более того, сверхтонкие наноллисты оксидов металлов с атомной толщиной демонстрируют аномальные поверхностные свойства из-за уникального эффекта 2D ограничения. В

этой работе авторы представляют простой и общий подход к синтезу монокристаллической и сверхтонкой сборки 2D наноллистов скрутиниита-SnO<sub>2</sub> с помощью простого сольвотермального метода. Структурная и композиционная характеристика с использованием рентгеновской дифракции (анализ уточнения Ритвельда), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и т. д. показывает, что синтезированные 2D наноллисты являются сверхтонкими и монокристаллизованными в фазе скрутиниита-SnO<sub>2</sub> с высокой чистотой. Сверхтонкие наноллисты SnO<sub>2</sub> демонстрируют преимущественный рост в направлении [011] на основной поверхности толщиной около 1,3 нм. Наноллисты SnO<sub>2</sub> далее используются для региоселективного ацилирования Фриделя-Крафтса для синтеза ароматических кетонов, которые имеют потенциальное значение в химической промышленности в качестве синтетических промежуточных продуктов фармацевтических препаратов и тонких химикатов. Серия ароматических субстратов, ацилированных на наноллистах SnO<sub>2</sub>, дала соответствующие ароматические кетоны с выходом до 92% в условиях без растворителя. Всесторонние каталитические исследования показывают, что сборка наноллистов SnO<sub>2</sub> является лучшим каталитическим материалом по сравнению с гетерогенными катализаторами на основе оксидов металлов, используемыми до сих пор, с точки зрения ее активности и возможности повторного использования в условиях реакции без растворителя.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Adewuyi Y.G. Zeolite-Based Catalysis in Supercritical CO<sub>2</sub> for Green Chemical Processing. In: Environmental Catalysis; V. Grassian, editor; CRC Press; A Division of Taylor and Francis, Inc. – 2005. – pp. – 609-626.
2. Bai G., Han J., Zhang H., Chen L., La X. Friedel–Crafts acylation of anisole with octanoic acid over acid modified zeolites // RSC Advances. – 2014. Vol. 4. – N 52. – pp. 27116-27121.
3. Bandgar B.P., Sadavarte V.S. Envirocat Epic<sup>R</sup> as a Novel Catalyst for Acylation of Anisole Using Benzoic Acids // Synthetic Communications. – 1999. – Vol. 29. – N 15. – pp. – 2587-2590.
4. Cardoso L.A., Alves W., Gonzaga A., Aguiar L. Friedel–Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO<sub>2</sub>) // Journal of Molecular Catalysis A. Chemical. – 2004. – Vol. 209. – N 1-2. – pp. 189-197.
5. Dhoke G.V. Acylation of anisole with lauric acid over zeolite beta // Masters thesis. Indian Institute of Technology. Madras. – 2011. – 156 p.

6. Emmanuel A., Musyoka N., Ovekola O., Louis B. Acylation of Anisole With Benzoyl Chloride Over Rapidly Synthesized Fly Ash-Based HBEA Zeolite // *Frontiers in Chemistry*. 2021. – Vol. 9. – pp. 125-132.
7. Endud S., Basir N.M., Lintang H.O. Friedel-Crafts Acylation of Anisole over Heteropoly Acid Supported on Porous Montmorillonite // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 846. – pp. 712-716.
8. Ghazanfari D., Kermanizadeh T., Shahidi M. SbCl<sub>3</sub>-TEBA complex as a highly efficient catalyst for the Friedel-Crafts acylation reaction // *Iranian Journal of Organic Chemistry*. – 2017. – Vol. 9. – N 1. – pp. 1961-1965.
9. Guenadil F., Aichaoui H., Lambert D., Meccurdy Ch. Highly Selective Catalytic Friedel-Crafts Acylation of Activated Aromatic Compounds Using the I-2.DMF Complex as Catalyst // *Letters in Organic Chemistry*. – 2008. – Vol. 5. – N 8. – pp. 665-668.
10. Hu W-H., Meng N-L., Luo Q-X., Zhang J., Chen H., Long X. Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over single- to multiple-layer MWW zeolites: Catalytic behavior and kinetic mechanism // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 466. – N2. – pp. 143098-143102.
11. Iqbal J., Khan M.A., Nayyar N. Cobalt(II)chloride catalysed acylation of anisole // *Tetrahedron Letters*. – 1991. – Vol. 32. – N 38. – pp. 5179-5182.
12. Junpirom T., Thavornytikarn P., Meepowpan P. The Catalytic Investigation of Supported Imidazolium-chloroaluminate (AlCl<sub>3</sub> -ILs) in Friedel-Craft Acylation of Anisole // *Papers of Chiang Mai University*. – 2018. – N 2. – pp. 316-327.
13. Ishitani H., Naito H., Iwamoto M. Friedel-Crafts Acylation of Anisole with Carboxylic Anhydrides of Large Molecular Sizes on Mesoporous Silica Catalyst // *Catalysis Letters*. 2007. Vol. 120. pp. 14-18.
14. Kalshetti R., Mandle R., Kamble S., Sudalai A. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-mediated Friedel-Crafts acylation of activated arenes with carboxylic acid as acylating agent // *Indian Journal of Chemistry* – 020. – Vol. 59B. – pp. 1861-1867.
15. Makihara M., Komura K. A Novel Friedel-Crafts Acylation Reaction of Anisole for Production of 4-Methoxyacetophenone with High Selectivity and Sufficient Reusability of Mordenite Zeolite Catalyst // *Green and Sustainable Chemistry*. – 2017. – Vol. 7. – N 3. – pp. 36-42.
16. Nakamura H., Tanaka N., Matsushashi H. Friedel-Crafts Acylation of Anisole with Phthalic Anhydride Catalyzed by Solid Superacid of Sulfated Zirconia // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2010. – Vol. 53. – N 5. – pp. 276-282.
17. Okumura K., Lida M., Yamashita H. Acylation of anisole with carboxylic acids catalyzed by tungsten oxide supported on titanium dioxide // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 475. – pp. 110410-110417.
18. Padmanabhan A., Selvin R., Hsu H-L., Xiao L-W. Efficient Acylation of Anisole over Hierarchical Porous ZSM-5 Structure // *Chemical Engineering and Technology*. – 2010. – Vol. 33. – N 6. – pp. 998-1002

19. Ramli Z., Prasetyyoko D., Endud S. Friedel-Crafts Acylation Of Anisole Catalysed By H-Zeolite Beta Of Crystalline Rice Husk Ash // *Journal of Technology*. 2012. Vol. 36. N 1. Pp. 7-11.
20. Saikia S., Devi R., Gogoi P., Lakshi S., Boyapati M. Regioselective Friedel–Crafts Acylation Reaction Using Single Crystalline and Ultrathin Nanosheet Assembly of Scrutinyite-SnO<sub>2</sub> // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7. – N 36. – pp. 32225-32227.
21. Selvin R., Sivasankar B., Rebgaraj K. Kinetic studies on Friedel-Crafts acylation of anisole by clayzic // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1999. – Vol. 67. – pp. 319-324.
22. Shuxiang W., Wang W., Fang Y., Kong X., Liu J. Efficient Friedel-Crafts acylation of anisole over silicotungstic acid modified ZIF-8 // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2017. – Vol. 122. – pp. 357-367.
23. Singh N., Sharma V., Gupta R.K. Acylation of anisole in vapor phase over different ferrite with acetic anhydride // *Asian Journal of Research in Chemistry*. – 2016. – Vol. 9. – N 12. – pp. 669-673.
24. Waghokkar S.G., Niphadkar P.S., Mayadevi S., Sivasanker S. Acylation of anisole with long-chain carboxylic acids over wide pore zeolites // *Applied Catalysis A. General*. – 2007. – Vol. 317. – N 2. – pp. 250-257.
25. Wang Q.L., Yudao M., Xingdong J., Yan H., Qiu Q. Regioselective acylation of anisole with carboxylic acids over HZSM-5 catalyst // *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. – 1995. – N 22. – pp. 2307-2309.
26. Wolfson A., Madhusudhan A., Shapira-Tchelet A., Landau M. Effects of acyl donor type, catalyst type, and reaction conditions on the activity and selectivity of Friedel-Crafts acylation // *Chemical Papers*. – 2009. – Vol. 63. – N 3. – pp. 291-297.
27. Xiangfei L., Qiu Zh., Dong M., Wang G. Friedel–Crafts acylation of anisole and toluene with acetic anhydride over nano-sized Beta zeolites // *Catalysis Letters*. – 2007. – Vol. 117. – N 3. – pp. 171-176.
28. Yadav G., George G. Friedel–Crafts acylation of anisole with propionic anhydride over mesoporous superacid catalyst UDCaT-5 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 96. – N 1-3. – pp. 36-43.

## REFERENCES

1. Adewuyi Y.G. Zeolite-Based Catalysis in Supercritical CO<sub>2</sub> for Green Chemical Processing. In: *Environmental Catalysis*; V. Grassian, editor; CRC Press; A Division of Taylor and Francis, Inc. 2005. – pp. 609-626.
2. Bai G., Han J., Zhang H., Chen L., La X. Friedel–Crafts acylation of anisole with octanoic acid over acid modified zeolites // *RSC Advances*. 2014. – Vol. 4. – N 52. – pp. 27116-27121.
3. Bandgar B.P., Sadavarte V.S. Envirocat Epic<sup>R</sup> as a Novel Catalyst for Acylation of Anisole Using Benzoic Acids // *Synthetic Communications*. – 1999. – Vol. 29. – N 15. – pp. 2587-2590.

4. Cardoso L.A., Alves W., Gonzaga A., Aguiar L. Friedel–Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over silica-supported heteropolyphosphotungstic acid (HPW/SiO<sub>2</sub>) // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical.* – 2004. – Vol. 209. – N 1-2. – pp. 189-197.
5. Dhoke G.V. Acylation of anisole with lauric acid over zeolite beta // *Masters thesis. Indian Institute of Technology. Madras.* – 2011. – 156 p.
6. Emmanuel A., Musyoka N., Ovekola O., Louis B. Acylation of Anisole With Benzoyl Chloride Over Rapidly Synthesized Fly Ash–Based HBEA Zeolite // *Frontiers in Chemistry.* – 2021. – Vol. 9. – pp. 125-132.
7. Endud S., Basir N.M., Lintang H.O. Friedel-Crafts Acylation of Anisole over Heteropoly Acid Supported on Porous Montmorillonite // *Materials Science Forum.* – 2016. – Vol. 846. – pp. 712-716.
8. Ghazanfari D., Kermanizadeh T., Shahidi M. SbCl<sub>3</sub>-TEBA complex as a highly efficient catalyst for the Friedel-Crafts acylation reaction // *Iranian Journal of Organic Chemistry.* – 2017. – Vol. 9. – N1. – pp. 1961-1965.
9. Guenadil F., Aichaoui H., Lambert D., Meccurdy Ch. Highly Selective Catalytic Friedel-Crafts Acylation of Activated Aromatic Compounds Using the I-2.DMF Complex as Catalyst // *Letters in Organic Chemistry.* – 2008. – Vol. 5. – N 8. – pp. 665-668.
10. Hu W-H., Meng N-L., Luo Q-X., Zhang J., Chen H., Long X. Friedel-Crafts acylation of anisole with acetic anhydride over single- to multiple-layer MWW zeolites: Catalytic behavior and kinetic mechanism // *Chemical Engineering Journal.* – 2023. – Vol. 466. – N2. – pp. 143098-143102.
11. Iqbal J., Khan M.A., Nayyar N. Cobalt(II)chloride catalysed acylation of anisole // *Tetrahedron Letters.* – 1991. – Vol. 32. – N 38. – pp. 5179-5182.
12. Junpirom T., Thavornnyutikarn P., Meepowpan P. The Catalytic Investigation of Supported Imidazolium-chloroaluminate (AlCl<sub>3</sub> -ILs) in Friedel-Craft Acylation of Anisole // *Papers of Chiang Mai University.* 2018. – N 2. – pp. 316-327.
13. Ishitani H., Naito H., Iwamoto M. Friedel-Crafts Acylation of Anisole with Carboxylic Anhydrides of Large Molecular Sizes on Mesoporous Silica Catalyst // *Catalysis Letters.* – 2007. – Vol. 120. – pp.14-18.
14. Kalshetti R., Mandle R., Kamble S., Sudalai A. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-mediated Friedel-Crafts acylation of activated arenes with carboxylic acid as acylating agent // *Indian Journal of Chemistry.* – 2020. – Vol. 59B. – pp. 1861-1867.
15. Makihara M., Komura K. A Novel Friedel-Crafts Acylation Reaction of Anisole for Production of 4-Methoxyacetophenone with High Selectivity and Sufficient Reusability of Mordenite Zeolite Catalyst // *Green and Sustainable Chemistry.* – 2017. – Vol. 7. – N 3. – pp. 36-42.
16. Nakamura H., Tanaka N., Matsuhashi H. Friedel-Crafts Acylation of Anisole with Phthalic Anhydride Catalyzed by Solid Superacid of Sulfated Zirconia // *Journal of the Ja[an Petroleum Institute.* – 2010. – Vol. 53. – N 5. – pp. 276-282.

17. Okumura K., Lida M., Yamashita H. Acylation of anisole with carboxylic acids catalyzed by tungsten oxide supported on titanium dioxide // *Molecular Catalysis*. – 2019. – Vol. 475. – pp. 110410-110417.
18. Padmanabhan A., Selvin R., Hsu H-L., Xiao L-W. Efficient Acylation of Anisole over Hierarchical Porous ZSM-5 Structure // *Chemical Engineering and Technology*. – 2010. – Vol. 33. – N 6. – pp. 998-1002.
19. Ramli Z., Prasetyyoko D., Endud S. Friedel-Crafts Acylation Of Anisole Catalysed By H-Zeolite Beta Of Crystalline Rice Husk Ash // *Journal of Technology*. – 2012. – Vol. 36. – N1. – pp. 7-11.
20. Saikia S., Devi R., Gogoi P., Lakshi S., Boyapati M. Regioselective Friedel-Crafts Acylation Reaction Using Single Crystalline and Ultrathin Nanosheet Assembly of Scrutinyite-SnO<sub>2</sub> // *ACS Omega*. – 2022. – Vol. 7. – N 36. – pp. 32225-32227.
21. Selvin R., Sivasankar B., Rebgaraj K. Kinetic studies on Friedel-Crafts acylation of anisole by clayzic // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 1999. – Vol. 67. – pp. 319-324.
22. Shuxiang W., Wang W., Fang Y., Kong X., Liu J. Efficient Friedel-Crafts acylation of anisole over silicotungstic acid modified ZIF-8 // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2017. – Vol. 122. – pp. 357-367.
23. Singh N., Sharma V., Gupta R.K. Acylation of anisole in vapor phase over different ferrite with acetic anhydride // *Asian Journal of Research in Chemistry*. 2016. Vol. 9. N 12. pp. 669-673.
24. Waghokkar S.G., Niphadkar P.S., Mayadevi S., Sivasanker S. Acylation of anisole with long-chain carboxylic acids over wide pore zeolites // *Applied Catalysis A. General*. – 2007. – Vol. 317. – N 2. – pp. 250-257.
25. Wang Q.L., Yudao M., Xingdong J., Yan H., Qiu Q. Regioselective acylation of anisole with carboxylic acids over HZSM-5 catalyst // *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications*. – 1995. – N 22. – pp. 2307-2309.
26. Wolfson A., Madhusudhan A., Shapira-Tchelet A., Landau M. Effects of acyl donor type, catalyst type, and reaction conditions on the activity and selectivity of Friedel-Crafts acylation // *Chemical Papers*. 2009. Vol. 63. N 3. pp. 291-297.
27. Xiangfei L., Qiu Zh., Dong M., Wang G. Friedel-Crafts acylation of anisole and toluene with acetic anhydride over nano-sized Beta zeolites // *Catalysis Letters*. – 2007. – Vol. 117. – N 3. – pp. 171-176.
28. Yadav G., George G. Friedel-Crafts acylation of anisole with propionic anhydride over mesoporous superacid catalyst UDCaT-5 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2006. – Vol. 96. – N 1-3. – pp. 36-43.

### *Информация об авторе*

**Ч.К. Расулов** – д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана;

**Г.З. Гейдарли** – докторант, ст. науч. сотр. лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана.

***Information about the author***

***Ch.Q. Rasulov*** – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan;

***G.Z. Heydarli*** – doctoral student, leading researcher of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan

*Статья поступила в редакцию 02.09.2024; принята к публикации 05.10.2024.*

*The article was submitted 02.09.2024; accepted for publication 05.10.2024.*

## ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.562

DOI 10.21510/3034-266X-2024-3-132-142

### **ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Сахават Тебриз оглу Рустамов*

*Институт нефтехимических процессов Министерства  
науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан  
sakhavat.rustamov@gmail.com*

**Аннотация.** Пространственно-затрудненные фенолы обладают весьма широким спектром областей применения. В частности сообщалось о применении этих соединений в качестве антимикробных препаратов, модификаторов и добавок к топливам, маслам и полимерным материалам, а также в ряде других областей. Имеются сообщения, показывающие возможность применения пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) в качестве стабилизаторов химических материалов. В этой работе рассмотрены основные результаты исследований в области применения ПЗФ в качестве стабилизаторов.

**Ключевые слова:** пространственно-затрудненные фенолы, стерические эффекты, стабилизаторы, полимерные материалы

**Для цитирования:** Рустамов С.Т. Применение пространственно-затрудненных фенолов в качестве стабилизаторов полимерных материалов // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмиллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 3. С. 132-142.

## CHEMICAL SCIENCES

Original article

### **APPLICATION OF STERICO-HARDENED PHENOLS AS STABILIZERS OF POLYMERIC MATERIALS**

*Sakhavat T. Rustamov*

*Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and  
Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

*sakhavat.rustamov@gmail.com*

**Abstract.** Sterically hindered phenols have a very wide range of applications. In particular, the use of these compounds as antimicrobial agents, modifiers and additives to fuels, oils and polymeric materials, as well as in a number of other areas, has been reported. There are reports showing the possibility of using sterically hindered phenols (SHP) as stabilizers for chemical materials. In this paper, we review the main results of studies in the field of using SHP as stabilizers.

**Keywords:** sterically hindered phenols, steric effects, stabilizers, polymeric materials.

**For citing:** Rustamov S.T. Study of the acylation reaction of anisole and its derivatives // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024; 3: 132-142.

Пространственно-затрудненные фенолы обладают весьма широким спектром областей применения. В частности сообщалось о применении этих соединений в качестве антимикробных препаратов [2, 4, 6, 9, 20], модификаторов и добавок к топливам, маслам и полимерным материалам [3, 5, 10, 21, 22], а также в ряде других областей. Имеются сообщения, показывающие возможность применения пространственно-затрудненных фенолов (ПЗФ) в качестве стабилизаторов химических материалов. В этой работе нами рассмотрены основные результаты исследований в области применения ПЗФ в качестве стабилизаторов. Так, в работе [8] новый тип комбинированного стабилизатора на основе затрудненных фенолов и стабилизаторов затрудненных аминов (НАС) был синтезирован и испытан в качестве светостабилизаторов. 2,4-ди-трет-бутилфенол (I) и 2-трет-бутил-4-метилфенол (II) были связаны с 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидином (ТМР), 4-гидрокси-1,2,2,6,6-пентаметилпиперидином (РМР), 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидином (АТР), 4-N-бутил-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидином (ВАТР) или 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксидом (N-оксидом) посредством реакции с дифенилметан-4,4'-диизоцианатом. Структура и чистота синтезированных соединений были доказаны обычными аналитическими методами. Они были испытаны в качестве светостабилизаторов в полипропиленовых пленках. Стабилизирующая эффективность зависит от структуры фенола, а также от структуры НАС. Производные фенола I показали лучшую эффективность по сравнению с фенолом II для всех использованных НАС. Что касается структуры НАС, стабилизирующая активность увеличивалась в следующем порядке: АТФ < ВАТФ < N-оксил < ТМР = РМР. Гораздо более высокая стабилизирующая эффективность комбинированных

фенолов I и II с ТМП по сравнению с эффективностью их физических смесей показывает довольно сильный синергический эффект, возникающий из-за химического связывания обоих типов стабилизаторов в одной молекуле.

Влияние четырех затрудненных фенольных антиоксидантов на краткосрочную термоокислородную стабильность полиэтилена высокой плотности (HDPE) оценивалось с помощью анализов скорости течения расплава (MFR) и времени индукции окисления (OIT) [17]. Результаты показали, что Irganox 1330 и Irganox 1010 имели более превосходные свойства обработки и поведение стойкости к окислению в HDPE, чем Irganox 1024 и Irganox 3114. Значения OIT HDPE с Irganox 1330 и Irganox 1010 составляли до 97,25 мин и 89,73 мин соответственно. Долгосрочные ускоренные испытания термоокислородной стабильности HDPE, содержащего затрудненные фенольные антиоксиданты, проводились при 110°C в деионизированной воде под давлением чистого кислорода при давлении 10 МПа. Характеристика долгосрочной стабильности тепла и кислорода была выполнена с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии (FTIR), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и испытаний на растяжение. Однако результаты показали, что устойчивость к старению HDPE, содержащего Irganox 1010, была ниже, чем у HDPE, содержащего Irganox 1024 и Irganox 3114, что совершенно противоречит их краткосрочному эффекту на стабилизацию HDPE. Можно предположить, что сложноэфирные группы Irganox 1010 подвергаются гидролизу во время долгосрочных испытаний стабильности тепла и кислорода, что приводит к образованию 3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропановой кислоты и пентаэритрита.

Термическое окисление стабилизированного полидициклопентадиена было впервые глубоко изучено в работе [15]. Три вида антиоксидантов (фенольный антиоксидант ВНТ, мономерный затрудненный амин в алкоксилированной форме Tinuvin 123 и олигомерный затрудненный амин Chimassorb 2020) сравнивались при тех же концентрациях. Tinuvin 123 оказался более эффективным, чем Chimassorb 2020, из-за «активированной» природы алкоксиамина в Tinuvin 123. Результаты были смоделированы с использованием завершенной версии ранее созданной кинетической модели для тонких пленок PDCPD, чтобы иметь возможность сделать надежный прогноз срока службы стабилизированного PDCPD.

В работе [11] рассматривается стабилизация полипропилена затрудненными 2,6-ди-трет-бутилфенолами. В основном рассматриваются два аспекта: влияние структуры стабилизатора, его концентрации и температуры на продолжительность индукционного периода посредством компиляции литературы, дополненной результатами, полученными на образцах ПП, стабилизированных

Irganox 1010 в условиях, в которых физические потери были незначительны. Результаты показывают, что продолжительность индукционного периода почти пропорциональна концентрации фенола и что коэффициент пропорциональности почти не зависит от структуры стабилизатора в исследуемом семействе фенолов. Поэтому для моделирования кинетического поведения всех членов семейства можно использовать уникальный набор кинетических параметров. Кинетический подход может быть более или менее сложным в зависимости от количества учитываемых вторичных процессов. Результаты моделирования показывают, что двухэтапный процесс позволяет генерировать кинетическое поведение, хорошо согласующееся с экспериментальными тенденциями относительно влияния, как концентрации стабилизатора, так и температуры на время индукции.

Сообщается об улучшении долгосрочной стабильности органических солнечных элементов (OPV) с использованием антиоксидантов на основе затрudenного фенола в качестве стабилизирующей добавки [19]. Набор из семи коммерчески доступных затрudenных фенолов исследуется для использования в OPV с объемным гетеропереходом. Полимерно-фуллереновые пленки на основе поли(3-гексилтиофена) (P3HT) и метилового эфира [6,6]-фенил-С61-масляной кислоты (PCBM) характеризуются относительно начальной эффективности преобразования энергии и долгосрочного улучшения стабильности при освещении в условиях окружающей среды. ИК-Фурье спектроскопия используется для отслеживания химической деградаци с течением времени. Производительность OPV регистрируется в условиях ISOS-3, и улучшенная долгосрочная производительность устройств OPV, проявляющаяся в увеличении накопленной генерации энергии (APG), обнаружена для октадецил 3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионата. При использовании этой добавки APG увеличивается в 3 раза по сравнению с эталоном. Наблюдаемые различия в стабилизации тестируемых добавок обсуждаются с точки зрения образования энергетических ловушечных состояний в зазоре HOMO/LUMO фотоактивного материала, морфологических изменений и химической структуры.

Показано, что пленки полиамида 11, стабилизированные Irganox® 1098, Irganox® 1010 или Irganox® 245, подвергались термическому окислению при 110<sup>0</sup>С [16]. Остаточное содержание фенола оценивалось путем сравнения трех аналитических методов: высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), определение времени индукции окисления (OIT) и температуры начала окисления (OOT) с помощью термического анализа. Как OIT, так и OOT надежны для чистого PA11 после соответствующей калибровки с помощью измерения ВЭЖХ. В случае окисленных образцов измерения OOT

имеют то преимущество, что их легче интерпретировать, чем ОИТ, и они менее трудоемки, чем измерения ВЭЖХ.

Термическая деградация нестабилизированного полипропилена была исследована в условиях длительного термического старения при 150°C с исследованиями концентрации добавок в комбинациях известного затрудненного фенольного антиоксиданта (пентаэритрит тетраакис(3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионата) [S1010] и двух популярных тиоэфиров (дистеарил-3,3'-тиодипропионата [DSTDP] и дидодецил-3,3'-тиодипропионата [DLTDP]) с использованием скорости течения расплава (MFR), карбонильного индекса (спектроскопия с преобразованием Фурье [FTIR]) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) (время индукции окисления [OIT]) и предельного времени охрупчивания (разрыва) на литьевых образцах для испытаний [14]. В части 1 было обнаружено, что соотношение фенола и тиоэфира 20:80 обеспечивает наилучшую долгосрочную термическую стабильность (LTTS). Часть 2 исследует потенциальные улучшения стабилизации, включая использование систем контролируемого высвобождения, в которых стабилизаторы смешиваются в расплаве в ПП вместе с неорганическими субстратами с высокой площадью поверхности. Здесь прокаленный гель кремнезема SD3128 и два слоистых силикатов Rockwood Additives Fulcat® 800 и Laponite® В были включены в полимерные рецептуры, чтобы ограничить подвижность стабилизатора при 6000 ppm посредством потенциальной поверхностной адсорбции и последующего контролируемого высвобождения. Дополнительные светостабилизаторы на основе затрудненных аминов также были добавлены в качестве долгосрочных термостабилизаторов и для действия в качестве вытесняющих агентов, которые способствуют контролируемому высвобождению посредством конкурентной адсорбции при обработке из-за сильно адсорбирующихся функциональных групп амина. В некоторых случаях LTTS показал улучшение. Проточная микрокалориметрия использовалась для исследования взаимодействий стабилизатора и субстрата. Было обнаружено, что в результате своей мелкопористой структуры Laponite В может адсорбировать только более мелкие молекулы, такие как DLTDP, в то время как Fulcat® 800 был более сильно адсорбирующим субстратом с более крупными порами, способным вмещать даже самые большие молекулы светостабилизатора на основе затрудненных аминов (HALS). Гелевый кремнезем SD3128 имел в целом наибольшую адсорбционную способность, причем каждая из этих характеристик подтверждала данные о старении, изученные параллельно. Эти данные обсуждаются в отношении долгосрочной стабилизации полипропилена в высокотемпературных применениях,

таких как под капотом автомобилей, где важны минимизация потерь стабилизатора и максимизация синергии.

В работе [1] обсуждается новое семейство полимерных стабилизаторов (антиоксидантов), содержащих полипропиленовую основную цепь и несколько боковых стерически затрудненных фенольных групп (PP-HP), как со случайными, так и суженными микроструктурами сополимера. Они эффективно готовятся путем этерификации по Штеглиху соответствующих сополимеров гидроксильированного полипропилена (PP-OH) с молекулой стерически затрудненного фенола, содержащей фрагмент карбоновой кислоты. Некоторые полученные сополимеры PP-HP показывают значительно более высокую термоокислительную стабильность, чем исходный полимер PP и коммерческие продукты PP, которые содержат небольшое количество органических стерически затрудненных фенольных стабилизаторов. Лучшая окислительная стабильность также наблюдалась в смесях PP/PP-HP при повышенных температурах. В целом, температура деградации цепи PP увеличивается с увеличением концентрации HP в матрице. Эффективность стабилизатора PP-HP объясняется его сопоставимостью и совместной кристаллизацией с гомополимером PP, что приводит к равномерному распределению стерически затрудненных фенольных фрагментов. Это также позволяет относительно более высокую концентрацию затрудненных фенольных (полярных) фрагментов в матрице PP (неполярной) без разделения фаз. В дополнение к известным преимуществам полимерно-связанных стабилизаторов с низкой подвижностью и летучестью для предотвращения потерь через диффузию и/или экстракцию (особенно остро в пленках и покрытиях), тонкие диэлектрические пленки PP-HP с однородной морфологией показывают более высокую диэлектрическую проницаемость и поддерживают низкие диэлектрические потери, особенно для конических сополимеров PP-HP с высокой кристалличностью. Исследования в области применения ПЗФ в качестве стабилизаторов химических материалов также сообщались в работах [7,12,15,18].

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Волянская Н.П., Гриценко И.С. Противомикробная активность и фармакологические эффекты фенольных соединений // *Annals of Mechnikovs Institute*. – 2005. – N 2. – pp. 3-7.
2. Гибадуллина Э.М., Нгуен Т.Т., Шакиров А.М., Сапунова А.С., Волошина А.Д. Биологически активные соединения с низкой токсичностью на основе фосфорсодержащих пространственно-затрудненных фенолов // Тезисы докладов 5-ой Российской конференции по медицинской химии MEDCHEM-Russia. – 2021. – Волгоград. –34 с.

3. Жукова И.Ю., Кашпаров И.И., Кучеренко С.В., Каган Е.Ш. Сравнительная характеристика пространственно-затрудненных фенолов и нитроксильных радикалов как стабилизаторов фотодеструкции полиэтилена // *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. – 2019. – Т. 19. – № 2. – С. 51-57.

4. Колчина Г.Ю., Тухватуллин Р.Ф., Бабаев Э.Р., Мовсумзаде Э.М. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам // *НефтеГазоХимия*. – 2017. – № 1. – С. 5-12.

5. Нугуманова Г.Н., Галиев М.Ф., Ахмадуллин Р.М., Мукменева Н.А., Аверьянова Ю.А. Антиокислительная активность производных изатина с пространственно затрудненными фенольными фрагментами // *Вестник Казанского Технологического Университета*. – 2017. – Т. 20. – № 12. – С. 10-15.

6. Олудина Ю.Н., Волошина А.Д., Кулик М.В., Зобов В.В. Синтез, токсичность и противотуберкулезная активность производных изониазида, содержащих пространственно затрудненные фенольные фрагменты // *Химико-фармацевтический журнал*. – 2014. – Т.48. – № 1. – С. 8-10.

7. Пат. 2796810С1. RU. 2023. Новые пространственно-затрудненные фенолы, содержащие бензофуроксановые фрагменты, обладающие противоопухолевой активностью / Чугунова Е.А., Бурилов А.Р., Гибадуллина Э.М., Волошина А.Д.

8. Усс Е.П., Шашок Ж.С., Кротова О.А., Шадыро О.И. Исследование влияния стабилизирующих добавок на пластозластические свойства эластомерных композиций // *Труды БГТУ. Серия Химическая технология, биотехнология, геоэкология*. – 2020. – № 1. – С. 183-189.

9. Халдеева А.Р., Давыдова М.Л., Соколова М.Д., Федорова А.Ф. Исследование влияния пространственно-затрудненных фенольных стабилизаторов на климатическую устойчивость резин на основе эпихлоргидринового каучука // *Нефтегазовое дело*. – 2021. – Т. 19. - № 2. – С. 78-90.

10. Хубаева Т.О., Закаева Р.Ш. Физико-химические исследования 1-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)алкил(арил)азометинофенолов // *Вестник Башкирского Государственного Университета*. – 2011. – № 2. – С. 17-23.

11. Яруллин Н.Р., Алексанаян К.Г., Салманов С.Ю., Налетова А.Н., Дубков А.Ю. Новые пространственно-затрудненные фенолы в качестве антиокислительных присадок и деактиваторов металлов // *НефтеГазоХимия*. – 2017. – № 4. – С. 16-21.

12. Allen N., Jones A.P., Liauw C.M., Edge M., Keck-Antoine K. High-temperature stabilization of polypropylene using hindered phenol-thioester stabilizer combinations, Part 2: Optimization and efficacy via

encapsulation with silicate fillers // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2021. – Vol. 27. – N 2. – pp. 389-409.

13. Huang J., Gac P.Y., Richaud E. Thermal oxidation of poly(dicyclopentadiene) – Effect of phenolic and hindered amine stabilizers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – Vol. 183. – N 3. – pp. 109267-109271.

14. Kosa C., Chmela S., Pawelke B., Theumer G. New combined hindered phenol/hindered amine stabilizers for polymers based on diphenylmethane-4,4'-diisocyanate // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 81. – N 3. – pp. 453-461.

15. Ohkatsu Y., Fujiwara T. Interaction between Nitroxide of hindered amine light stabilizers and phenol // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2007. – Vol. 50. – N 2. – P. 87-93.

16. Okamba-Diogo O., Richaud E., Verdu J., Fernagut F. Quantification of hindered phenols in polyamide 11 during thermal aging // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol. 52. – pp. 63-70.

17. Richaud E., Fayolle B., Verdu J. Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – N 1. – pp. 1-11.

18. Tsakulova T.V., Kisieva M.T., Bidarova F.N., Aslanidi Y.M. A study of the antimicrobial activity of 1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-arylbenzimidazoles // *International scientific-investigation journal*. – 2024. – Vol. 142. – N 4. – pp. 142-147.

19. Tukhvatullin R.F., Kolchina G.Y., Movsumzade E.M., Mammadova R.Sh., Babayev E.R. Синтез и исследование геометрии и электронной плотности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам // *Известия Высших Учебных Заведений. Серия Химия и химическая технология*. – 2018. – Т. 61. – № 4-5. – С. 84-92.

20. Turkovic V., Enqmann S., Tsierkezos N., Hoppe H. Long-term stabilization of organic solar cells using hindered phenols as additives // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – N 21. – pp. 18525-18537.

21. Wang Y., Ren H., Zhao Q. Hindered phenolic antioxidants as heat-oxygen stabilizers for HDPE // *Polymers and Polymer Composites*. – 2020. – N 10. – P. 134-141.

22. Zhang G., Houziang L., Antensteiner M., Mike-Chung T.C. Synthesis of Functional Polypropylene Containing Hindered Phenol Stabilizers and Applications in Metallized Polymer Film Capacitors // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – N 9. – pp. 2925-2934.

## REFERENCES

1. Volyanskaya N.P., Gritsenko I.S. Antimicrobial activity and pharmacological effects of phenolic compounds // *Annals of Mechnikovs Institute*. – 2005. – N 2. – pp. 3-7.
2. Gibadullina E.M., Nguyen T.T., Shakirov A.M., Sapunova A.S., Voloshina A.D. Biologically active compounds with low toxicity based on phosphorus-containing sterically hindered phenols // *Abstracts of reports 5-1 Russian Conference on Medical Chemistry MEDCHEM-Russia*. – 2021. – Volgograd. – 34 p.
3. Zhukova I.Yu., Kashparov I.I., Kucherenko S.V., Kagan E.Sh. Comparative characteristics of sterically hindered phenols and nitroxyl radicals as stabilizers of polyethylene photodegradation // *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)*. – 2019. – Vol. 19. – No2. – pp. 51-57.
4. Kolchina G.Yu., Tukhvatuldin R.F., Babayev E.R., Movsumzade E.M. Structural hindered phenols as antioxidant, anticorrosive and antimicrobial additives to mineral lubricating oils // *Oil and Gas Chemistry*. – 2017. – No1. – pp. 5-12.
5. Nugumanova G.N., Galiev M.F., Akhmadullin R.M., Mukmeneva N.A., Averyanova Yu.A. Antioxidant activity of isatin derivatives with sterically hindered phenolic fragments // *Bulletin of Kazan Technological University*. – 2017. – Vol. 20. – No. 12. – pp. 10-15.
6. Oludina Yu.N., Voloshina A.D., Kulik M.V., Zobov V.V. Synthesis, toxicity and anti-tuberculosis activity of isoniazid derivatives containing sterically hindered phenolic fragments // *Chemical-pharmaceutical journal*. – 2014. – Vol. 48. – No1. – pp. 8-10.
7. Pat. 2796810C1. RU. 2023. New sterically hindered phenols containing benzofuroxan fragments with antitumor activity / Chugunova E.A., Burirov A.R., Gibadullina E.M., Voloshina A.D.
8. Uss E.P., Shashok Zh.S., Krotova O.A., Shadyro O.I. Study of the influence of stabilizing additives on the plastoelastic properties of elastomer composites // *Proceedings of BSTU. Series Chemical technology, biotechnology, geocology*. – 2020. – No. 1. – pp. 183-189.
9. Khaldeeva A.R., Davydova M.L., Sokolova M.D., Fedorova A.F. Study of the influence of sterically hindered phenolic stabilizers on the climatic stability of rubbers based on epichlorohydrin rubber // *Oil and Gas Business*. – 2021. – Vol. 19. – No. 2. – pp. 78-90.
10. Khubaeva T.O., Zakaeva R.Sh. Physicochemical studies of 1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)alkyl(aryl)azomethinophenols // *Bulletin of the Bashkir State University*. – 2011. – No. 2. – pp. 17-23.
11. Yarullin N.R., Aleksanayan K.G., Salmanov S.Yu., Naletova A.N., Dubkov A.Yu. New sterically hindered phenols as antioxidant additives and metal deactivators // *Oil and Gas Chemistry*. – 2017. – No. 4. – pp. 16-21.

12. Allen N., Jones A.P., Liauw C.M., Edge M., Keck-Antoine K. High-temperature stabilization of polypropylene using hindered phenol-thioester stabilizer combinations, Part 2: Optimization and efficacy via encapsulation with silicate fillers // *Journal of Vinyl and Additive Technology*. – 2021. – Vol. 27. – N 2. – pp. 389-409.

13. Huang J., Gac P.Y., Richaud E. Thermal oxidation of poly(dicyclopentadiene) – Effect of phenolic and hindered amine stabilizers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2021. – Vol. 183. – N 3. – pp. 109267-109271.

14. Kosa C., Chmela S., Pawelke B., Theumer G. New combined hindered phenol/hindered amine stabilizers for polymers based on diphenylmethane-4,4'-diisocyanate // *Polymer Degradation and Stability*. – 2003. – Vol. 81. – N 3. – pp. 453-461.

15. Ohkatsu Y., Fujiwara T. Interaction between Nitroxide of hindered amine light stabilizers and phenol // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. – 2007. – Vol. 50. – N 2. – pp. 87-93

16. Okamba-Diogo O., Richaud E., Verdu J., Fernagut F. Quantification of hindered phenols in polyamide 11 during thermal aging // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol. 52. – pp. 63-70.

17. Richaud E., Fayolle B., Verdu J. Polypropylene stabilization by hindered phenols – Kinetic aspects // *Polymer Degradation and Stability*. – 2011. – Vol. 96. – N 1. – pp. 1-11.

18. Tsakulova T.V., Kisieva M.T., Bidarova F.N., Aslanidi Y.M. A study of the antimicrobial activity of 1-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-2-arylbenzimidazoles // *International scientific-investigation journal*. – 2024. – Vol. 142. – N 4. – pp. 142-147.

19. Tikhvatullin R.F., Kolchina G.Y., Movsumzade E.M., Mammadova R.Sh., Babayev E.R. Sintez i issledovanie geometrii i elektronnoj plotnosti prostranstvenno-zatrudnennyh fenolov, ispol'zuemyh v kachestve antiokislitel'nyh prisadok k smazochnym maslam // *Izvestiya Vysshih Uchebnyh Zavedenij. Seriya Himiya i himicheskaya tekhnologiya*. – 2018. – T. 61. – № 4-5. – pp. 84-92.

20. Turkovic V., Enqmann S., Tsierkezos N., Hoppe H. Long-term stabilization of organic solar cells using hindered phenols as additives // *ACS Applied Materials Interfaces*. – 2014. – Vol. 6. – N 21. – pp. 18525-18537.

21. Wang Y., Ren H., Zhao Q. Hindered phenolic antioxidants as heat-oxygen stabilizers for HDPE // *Polymers and Polymer Composites*. – 2020. – N 10. – pp. 134-141.

22. Zhang G., Houziang L., Antensteiner M., Mike-Chung T.C. Synthesis of Functional Polypropylene Containing Hindered Phenol Stabilizers and Applications in Metallized Polymer Film Capacitors // *Macromolecules*. – 2015. – Vol. 48. – N 9. – pp. 2925-2934.

***Информация об авторе***

***С.Т. Рустамов*** – канд. хим. наук, докторант лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» ИНХП МНО Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

***Information about the author***

***S.T. Rustamov*** – candidate of chemical sciences, doctorant of laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" IPCP MES of Azerbaijan

*Статья поступила в редакцию 12.09.2024; принята к публикации 07.10.2024.*

*The article was submitted 12.09.2024; accepted for publication 07.10.2024.*

## 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 сериям:

- Естественные науки
- Филологические науки
- Социально-гуманитарные науки.

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.

Все принятые к работе оригиналы проходят проверку с помощью программы «Антиплагиат».

Всем авторам необходимо предоставить в редакцию отдельным файлом:

а) 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	

- б) согласие на обработку персональных данных по форме (ссылка: <https://bspu.ru/unit/251/docs>);
- в) оформленная строго по требованиям научная статья;
- г) заключение научного руководителя (студентам и аспирантам).

Название файла и письма должны соответствовать фамилии автора/авторов.

Материалы отправляются по электронному адресу: [vestnik.bspu@yandex.ru](mailto:vestnik.bspu@yandex.ru)

### РЕКОМЕНДУЕМАЯ СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

В начале статьи в левом верхнем углу на отдельной строке ставится индекс УДК.

Далее данные идут в следующей последовательности:

1. Полное название статьи (прописными буквами по центру);
2. Фамилия, имя, отчество (полностью), наименование организации, где выполнена работа, город, страна, электронный адрес;
3. Аннотация (содержит основные цели предмета исследования, главные результаты и выводы объемом не менее 250 слов);
4. Ключевые слова (не более 15);
5. Данные для цитирования (фамилия, инициалы, название статьи, название журнала);
6. Пункты 1-5 на английском языке;
7. Текст публикации по структуре:
  - Введение:
    - *актуальность темы;*
    - *проблема, которую предстоит исследовать;*
    - *степень разработанности (обзор литературы);*
    - *цель и задачи;*
  - Основная часть:
    - *теоретико-методологические основы и методы исследования;*
    - *результаты исследования;*
  - Заключение:
    - *выводы;*
    - *возможные направления дальнейших исследований;*

8. Список источников (не менее 15), оформленная в соответствии с требованиями;

9. Транслитерация (Reference) с переводом названия источника;

10. Информация об авторе/ авторах на русском и английском языках.

***Основные сведения об авторе содержат:***

– имя, отчество, фамилию автора (полностью);

– наименование организации (учреждения), её подразделения, где работает или учится автор (без обозначения организационно-правовой формы юридического лица: ФГБУН, ФГБОУ ВО, ПАО, АО и т. п.);

– адрес организации (учреждения), её подразделения, где работает или учится автор (город и страна);

– электронный адрес автора (e-mail);

– открытый идентификатор учёного (Open Researcher and Contributor ID – ORCID) (при наличии).

Адрес организации (учреждения), где работает или учится автор, может быть указан в полной форме.

Электронный адрес автора приводят без слова “e-mail”, после электронного адреса точку не ставят.

ORCID приводят в форме электронного адреса в сети «Интернет». В конце ORCID точку не ставят.

Наименование организации (учреждения), её адрес, электронный адрес и ORCID автора отделяют друг от друга запятыми.

***Пример –***

***Сергей Юрьевич Глазьев***

***Финансовый университет, Москва, Россия, serg1784@mail.ru,***

***<https://orcid.org/0000-0003-4616-0758>***

1. В случае, когда автор работает (учится) в нескольких организациях (учреждениях), сведения о каждом месте работы (учёбы), указывают после имени автора на разных строках и связывают с именем с помощью надстрочных цифровых обозначений.

***Пример –***

***Арпик Ашотовна Асратян<sup>1,2</sup>***

***<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени почетного академика Н.Ф. Гамалеи, Москва, Россия, zasratyan@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0003-1288-7561>***

***<sup>2</sup>Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова (Сеченовский Университет), Москва, Россия***

2. Если у статьи несколько авторов, то сведения о них приводят с учётом нижеследующих правил.

Имена авторов приводят в принятой ими последовательности.

Сведения о месте работы (учёбы), электронные адреса, ORCID авторов указывают после имён авторов на разных строках и связывают с именами с помощью надстрочных цифровых обозначений<sup>1</sup>.

*Пример –*

*Пётр Анатольевич Коротков<sup>1</sup>, Алексей Борисович Трубянов<sup>2</sup>, Екатерина Андреевна Загайнова<sup>3</sup>*

*<sup>1</sup>Поволжский государственный технологический университет, Йошкар-Ола, Россия, korotp@bk.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0340-074X>*

*<sup>2</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия, true47@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2342-9355>*

*<sup>3</sup>Марийский государственный университет, Йошкар-Ола, Россия, e.zagaynova@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5432-7231>*

3. Если у авторов одно и то же место работы, учёбы, то эти сведения приводят один раз.

*Пример –*

*Юлия Альбертовна Зубок<sup>1</sup>, Владимир Ильич Чупров<sup>2</sup>*

*<sup>1,2</sup>Институт социально-политических исследований, Федеральный научно-исследовательский социологический центр, Российская академия наук, Москва, Россия*

*<sup>1</sup>uzubok@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3108-261>*

*<sup>2</sup>chuprov443@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7881-9388>*

После сведений обо всех авторах на отдельной строке в начале статьи.

**Пример –**

**Автор, ответственный за переписку: Иван Васильевич Перов, *ivp@mail.ru***

**Corresponding author: Ivan V. Perov, *ivp@mail.ru***

4. Когда приводят электронный адрес только одного автора или данный автор указан отдельно как ответственный за переписку, электронные адреса других авторов приводят в дополнительных сведениях об авторах в конце статьи.

5. Сведения об авторе (авторах) повторяют на английском языке после заглавия статьи на английском языке. Имя и фамилию автора (авторов) приводят в транслитерированной форме на латинице полностью, отчество сокращают до одной буквы (в отдельных случаях, обусловленных особенностями транслитерации, до двух букв).

**Пример –**

**Sergey Yu. Glaz'ev**

**Financial University, Moscow, Russia, *serg1784@mail.ru*,**

***https://orcid.org/0000-0003-4616-0758***

6. Дополнительные сведения об авторе (авторах) могут содержать:

– полные имена, отчества и фамилии, электронные адреса и ORCID авторов,

если они не указаны на первой полосе статьи (см. 4.9.2.2);

– учёные звания;

– учёные степени;

– другие, кроме ORCID, международные идентификационные номера авторов.

Дополнительные сведения об авторе (авторах) приводят с предшествующими словами «Информация об авторе (авторах)» (“Information about the author (authors)”) и указывают в конце статьи после «Списка источников».

**Пример –**

***Информация об авторах***

***Ю.А. Зубок – доктор социологических наук, профессор;***

***В.И. Чупров – доктор социологических наук, профессор.***

***Information about the authors***

***Ju.A. Zubok – Doctor of Science (Sociology), Professor;***

***V.I. Chuprov – Doctor of Science (Sociology), Professor.***

**Пример**

**Информация об авторе**

**С.Ю. Глазьев** – д-р экон. наук, проф., акад. Рос. акад. наук.

**Information about the author**

**S.Yu. Glaz'ev** – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Acad. of the Russ. Acad. of Sciences.

7. Аннотацию формируют по ГОСТ Р 7.0.99. Объем аннотации не превышает 250 слов. Перед аннотацией приводят слово «Аннотация» (“Abstract”).

Вместо аннотации может быть приведено резюме. Объем резюме обычно не превышает 250–300 слов.

8. Ключевые слова (словосочетания) должны соответствовать теме статьи и отражать её предметную, терминологическую область. Не используют обобщённые и многозначные слова, а также словосочетания, содержащие причастные обороты.

Количество ключевых слов (словосочетаний) не должно быть меньше 3 и больше 15 слов (словосочетаний). Их приводят, предваряя словами «Ключевые слова:» (“Keywords:”), и отделяют друг от друга запятыми. После ключевых слов точку не ставят.

**Пример –**

**Книгоиздание России в 2019 г.**

**Галина Викторовна Перова<sup>1</sup>, Константин Михайлович Сухоруков<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Российская книжная палата, Москва, Россия

<sup>1</sup>perova\_g@tass.ru

<sup>2</sup>a-bibliograf@mail.ru

**Аннотация.** Авторы приводят основные статистические показатели отечественного книгоиздания за 2019 г., анализируя состояние выпуска печатных изданий и тенденции развития издательского дела в России.

**Ключевые слова:** издательское дело, статистика книгоиздания, Российская книжная палата, Россия

**Publishing in Russia in 2019**

**Galina V. Perova<sup>1</sup>, Konstantin M. Sukhorukov<sup>2</sup>**

<sup>1, 2</sup>Russian Book Chamber, Moscow, Russia

<sup>1</sup>perova\_g@tass.ru

<sup>2</sup>a-bibliograf@mail.ru

**Abstract.** The authors provide the main statistics of the Russian book publishing in 2019, analyzing the output indicators of printed publications and trends in the publishing industry in Russia.

**Keywords:** publishing, publishing statistics, Russian Book Chamber, Russia

9. После ключевых слов приводят слова благодарности организациям (учреждениям), научным руководителям и другим лицам, оказавшим помощь в подготовке статьи, сведения о грантах, финансировании подготовки и публикации статьи, проектах, научно-исследовательских работах, в рамках или по результатам которых опубликована статья.

Эти сведения приводят с предшествующим словом «Благодарности:». На английском языке слова благодарности приводят после ключевых слов на английском языке с предшествующим словом “Acknowledgments:”.

**Пример –**

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-77-3019; авторы выражают благодарность Алексею Вадимовичу Зимину за предоставление данных о донной топографии в Белом море.

**Acknowledgments:** the work was supported by the Russian Science Foundation, Project № 17-77-300; the authors are grateful to Aleksey V. Zimin for providing the bottom topography data of the White Sea.

10. Знак охраны авторского права приводят по ГОСТ Р 7.0.1 внизу первой полосы статьи с указанием фамилии и инициалов автора (-ов) или других правообладателей и года публикации статьи.

Знак охраны авторского права приводят внизу первой полосы статьи с указанием фамилий и инициалов авторов и года публикации статьи.

© Олесова Е.И., 2022

или

© Левитская Н.Г., Бойкова О.Ф., Киян Л.Н., 2022.

11. Перечень затекстовых библиографических ссылок помещают после основного текста статьи с предшествующими словами «СПИСОК ИСТОЧНИКОВ». Использование слов «Библиографический список», «Библиография» не рекомендуется.

12. В перечень затекстовых библиографических ссылок включают записи только на ресурсы, которые упомянуты или цитируются в основном тексте статьи.

Библиографическую запись для перечня затекстовых библиографических ссылок составляют по ГОСТ Р 7.0.5.

13. Отсылки на затекстовые библиографические ссылки оформляют по ГОСТ Р 7.0.5.

14. Библиографические записи в перечне затекстовых библиографических ссылок нумеруют и располагают в порядке цитирования источников в тексте статьи.

15. Дополнительно приводят перечень затекстовых библиографических ссылок на латинице (“**REFERENCES**”) согласно выбранному стилю оформления перечня затекстовых библиографических ссылок, принятому в зарубежных изданиях: Harvard, Vancouver, Chicago, ACS (American Chemical Society), AMS (American Mathematical Society), APA (American Psychological Association) и др. (см. Приложение). Нумерация записей в дополнительном перечне затекстовых библиографических ссылок должна совпадать с нумерацией записей в основном перечне затекстовых библиографических ссылок.

16. Пристатейный библиографический список помещают после перечня затекстовых ссылок с предшествующими словами «Библиографический список».

17. В пристатейный библиографический список включают записи на ресурсы по теме статьи, на которые не даны ссылки, а также записи на произведения лиц, которым посвящена статья.

Библиографическую запись для пристатейного библиографического списка составляют по ГОСТ 7.80, ГОСТ Р 7.0.100.

18. Библиографические записи в пристатейном библиографическом списке нумеруют и располагают в алфавитном или хронологическом порядке.

19. Приложение (приложения) к статье публикуют с собственным заглавием. В заголовке или подзаголовочных данных приложения приводят сведения о том, что данная публикация является приложением к основной статье.

При наличии двух и более приложений их нумеруют.

20. В статье могут быть внутритекстовые, подстрочные и затекстовые примечания.

21. Внутритекстовые примечания помещают внутри основного текста статьи в круглых скобках.

22. Подстрочные примечания помещают внизу соответствующей страницы текста статьи.

22. Затекстовые примечания помещают после основного текста статьи перед «Списком источников» с предшествующим словом «Примечания».

23. Затекстовые и подстрочные примечания связывают с текстом, к которому они относятся, знаками выноски или отсылки.

24. Внутритекстовые и подстрочные примечания, содержащие библиографические ссылки, составляют по ГОСТ Р 7.0.5.

25. При публикации статьи, переведённой с языка народов Российской Федерации или иностранного языка, а также при перепечатке статьи из другого источника в подстрочном примечании на первой полосе статьи приводят библиографическую запись на оригинальную статью по ГОСТ 7.80, ГОСТ Р 7.0.100.

26. Сведения о вкладе каждого автора, если статья имеет несколько авторов, приводят в конце статьи после «Информации об авторах». Этим сведениям предшествуют слова «Вклад авторов:» (“Contribution of the authors:”). После фамилии и инициалов автора в краткой форме описывается его личный вклад в написание статьи (идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, научное редактирование текста и т. д.).

**Пример –**

**Вклад авторов:**

*Артемяева С. С.* научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

*Митрохин В. В.* участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

**Contribution of the authors:**

*Artemyeva S. S.* scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

*Mitrokhin V. V. participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.*

27. Сведения об отсутствии или наличии конфликта интересов и детализацию такого конфликта в случае его наличия приводят в конце статьи после «Информации об авторах». Если в статье приводят данные о вкладе каждого автора, то сведения об отсутствии или наличии конфликта интересов указывают после них.

**Пример –**

***Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

***Contribution of the authors:** the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.*

## **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 2 см, правое 2 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  $V$ ;  $\xi$  и  $\zeta$ ;  $v$ ,  $\vartheta$  и  $\nu$  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 ( $\underline{P}$ ,  $\overline{p}$ ;  $\underline{S}$ ,  $\overline{s}$ ). 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,  $\mathcal{L}$ ,  $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{D}$ ,  $\mathcal{M}$ ,  $\mathcal{G}$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $\mathcal{Z}$ ,  $\mathcal{P}$ ,  $\mathcal{R}$ ,  $\nabla$ ,  $\oplus$ ,  $\exists$  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) ...

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 источников литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.0.5 в порядке цитирования. Литературный источник в списке

литературы указывается один раз (ему присваивается уникальный номер, который используется по всему тексту публикации).

## **ОБРАЗЦЫ ОФОРМЛЕНИЯ ССЫЛОК НА ЛИТЕРАТУРУ**

### **Общая схема библиографического описания:**

КНИГА С ОДНИМ, ДВУМЯ или ТРЕМЯ АВТОРАМИ:  
ЗАГОЛОВОК (фамилия, инициалы авторов) ОСНОВНОЕ  
ЗАГЛАВИЕ  
ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ (учеб. пособие)  
СВЕДЕНИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ (И.О. Фамилия  
редактора, составителя; университет)  
СВЕДЕНИЯ ОБ ИЗДАНИИ (2-е изд., перераб. и доп.)  
МЕСТО ИЗДАНИЯ (Москва, Новосибирск)  
ИЗДАТЕЛЬСТВО  
ГОД ИЗДАНИЯ.  
КОЛИЧЕСТВО СТРАНИЦ.

Если нет какой-либо области описания пропускаем.

*Примеры:*

*Книга с одним автором:*

Росляков А.В. ОКС №7: архитектура, протоколы, применение.  
– Москва: ЭкоТрендз, 2010. – 315 с.

*Книга с двумя авторами:*

Ручкин В.Н., Фулин В.А. Архитектура компьютерных сетей. –  
Москва: ДИАЛОГ-МИФИ, 2010. – 238 с.

*Книга с тремя авторами:*

Тарасевич Л.С., Гребенников П.И., Леусский А.И.  
Макроэкономика: учебник. Москва: Высш. образование, 2011. – 658с.

Максименко В. Н., Афанасьев В. В., Волков Н. В. Защита  
информации в сетях сотовой подвижной связи / под ред.  
О.Б. Макаревича. Москва: Горячая линия-Телеком, 2009. – 360 с.

*Книга с четырьмя и более авторами:* Описание начинается с  
ОСНОВНОГО ЗАГЛАВИЯ. В сведениях об ответственности  
указываются либо все авторы, либо первый автор с добавлением в  
квадратных скобках сокращения "и другие" [и др.]

1. История России в новейшее время: учебник /  
А.Б. Безбородов, Н.В. Елисева, Т. Ю. Красовицкая, О.В. Павленко. –

Москва: Проспект, 2014. – 440с.

или

1. История России в новейшее время: учебник / А.Б. Безбородов [и др.]. Москва: Проспект, 2014. – 440 с.

*Книга без автора:*

Страхование: учебник / под ред. Т.А. Федоровой. 3-е изд., перераб. и доп. Москва: Магистр, 2011. – 106 с.

*Многотомное издание:*

Экономическая история мира. Европа. Т. 3 / под общ. ред. М.В. Конотопова. – Москва: Издат.-торг. корпорация «Дашков и К», 2012. – 350 с.

*Учебное пособие вуза:*

Заславский К.Е. Оптические волокна для систем связи: учеб. пособие / Сиб. гос. ун-т телекоммуникаций и информатики. – Новосибирск, 2008. – 96 с.

или

Заславский К.Е. Оптические волокна для систем связи: учеб. пособие. – Новосибирск: СибГУТИ, 2008. – 96 с.

*Нормативные документы:*

Типовая инструкция по охране труда для пользователей персональными электронно-вычислительными машинами (ПЭВМ) в электроэнергетике: РД 153-34.0-03.298-2001. Введ. с 01.05.2001. – М., 2002. – 91с.

ГОСТ 7.80-2000. Библиографическая запись. Заголовок. Общие требования и правила составления. Введ. 2001-07-01. М., 2000. 7с.

### **Общая схема описания статей из журналов:**

Фамилия И.О. автора статьи. Название статьи // Название журнала. – Год. – №. С.

*Статья с одним автором:*

Волков А.А. Метод принудительного деления полосы частот речевого сигнала // Электросвязь. 2010. – № 11. – С. 48-49.

*Статья с тремя авторами:*

Росляков А., Абубакиров Т., Росляков Ал. Системы поддержки операционной деятельности провайдеров услуг VPN // Технологии и средства связи. 2011. – № 2. – С. 60-62.

*Статья с четырьмя и более авторами:*

Сверхширокополосные сигналы для беспроводной связи / Ю.В. Андреев, А. С. Дмитриев, Л.В. Кузьмин, Т.И. Мохсени // Радиотехника. – 2011. – № 8. – С. 83-90.

**Общая схема описания электронного документа:**

ЗАГОЛОВОК (фамилия, инициалы авторов) ОСНОВНОЕ ЗАГЛАВИЕ

ОБЩЕЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА [Электронный ресурс]  
СВЕДЕНИЯ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ЗАГЛАВИЮ : справочник  
СВЕДЕНИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ / под ред. И.И. Бун  
МЕСТО ИЗДАНИЯ ГОРОД  
ИМЯ ИЗДАТЕЛЯ  
ДАТА ИЗДАНИЯ  
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Смирнов А.И. Информационная глобализация и Россия [Электронный ресурс]: вызовы и возможности. – М., 2005. 1 CD-ROM.

**Описание ресурсов удаленного доступа (интернет-ресурсы)  
описание сайта:**

Название сайта [Электронный ресурс]: сведения, относящиеся к заглавию / сведения об ответственности (это данные о составителях сайта). – Город: Имя (наименование) издателя или распространителя, год. – URL: <http://www>. (дата обращения: \_ . . )

Пример:

1. Российская государственная библиотека [Электронный ресурс] / Центр информ. технологий РГБ; ред. Т.В. Власенко; Web-мастер Н.В. Козлова. – Москва: Рос. гос. б-ка, 1997. – URL: <http://www.rsl.ru>. (дата обращения: 11.12.13).

2. Исследовано в России [Электронный ресурс]: научный журнал / Моск. физ.- техн. ин-т. Долгопрудный: МФТИ, 1998. – URL: <http://zhurnal.mipt.rssi.ru>. (дата обращения: 11.12.13)

**Материал (текст, статья), расположенный на сайте:**

Фамилия И.О. авторов. Заглавие текста на экране [Электронный ресурс] // Заглавие сайта: сведения, относящиеся к заглавию / сведения об ответственности. URL: <http://www>. (дата обращения:.....)

Если нет какой-либо области описания пропускаем.

Пример:

1. Новосибирск [Электронный ресурс]// Википедия: Свободная энциклопедия. – URL: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/%CD%EE%E2%EE%F1%E8%E1%E8%F0%F1%EA> (дата обращения: 11.12.13)

### **Книга из полнотекстовой электронно-библиотечной системы (эбс)**

*Книга с 1-3 авторами:*

Карпенков С.Х. Экология [Электронный ресурс]: учебник. Электрон. Текстовые данные. – М.: Логос, 2014. – 400 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru/21892>. ЭБС «IPRbooks».

*Книга с 4 и более авторами:*

Сборник задач по аналитической геометрии и линейной алгебре [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Л. А. Беклемишева [и др.]; под ред. Д. В. Беклемишева. Электрон. текстовые дан. Изд. 3-е, испр. – СПб.: Лань, 2008. – URL: <http://e.lanbook.com/view/book/76/>

### **Ссылки внутри текста**

*Затекстовые библиографические ссылки:*

В конце абзаца текста в квадратных скобках [3, с. 25]

3 номер источника в списке литературы с. 25 номер страницы.

**Статьи, оформленные с нарушением перечисленных выше правил, редакцией не рассматриваются.**

Образец:

## ЛИТЕРАТУРОВЕДЕНИЕ

Научная статья

УДК 81'38

### СТИЛИСТИЧЕСКОЕ СВОЕОБРАЗИЕ ПОВЕСТИ А.С. ПУШКИНА «КАПИТАНСКАЯ ДОЧКА»

*Иван Иванович Иванов*<sup>1</sup>, *Иван Иванович Сидоров*<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup>*Башкирский государственный педагогический университет  
им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

<sup>1</sup>*Институт нефтехимических процессов Национальной  
академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан*

<sup>1</sup>*ivanov@mail.ru*

<sup>2</sup>*nova8@mail.ru*

**Аннотация.** В статье проводится стилистический анализ повести А.С. Пушкина «Капитанская дочка», исследуются уникальные стилистические особенности произведения. Анализ текста с точки зрения языковых и стилистических приемов позволяет раскрыть особенности художественного исполнения и языкового мастерства. Исследование фокусируется на использовании лексических оборотов, фразеологизмов, художественных приемов, а также на роли стилистики в создании образов. Результаты анализа помогают более глубоко понять и оценить вклад А.С. Пушкина в развитие русской литературы, а также выдвинуть новые исследовательские гипотезы относительно структуры и смысла «Капитанской дочки».

**Ключевые слова:** А.С. Пушкин, Капитанская дочка, стилистический прием, языковое мастерство, повесть

**Для цитирования:** Иванов И.И., Сидоров И.И. Стилистическое своеобразие повести А.С. Пушкина «Капитанская дочка» // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Филологические науки. 2024. № 1. С.

## LITERARY STUDIES

Original article

### THE STYLISTIC UNIQUENESS OF THE NOVELLA "THE CAPTAIN'S DAUGHTER" BY A.S. PUSHKIN

*Ivan I. Ivanov*<sup>1</sup>, *Ivan I. Sidorov*<sup>2</sup>



Текст  
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Мардаева Т.В. Культурологический контекст изучения философской повести-притчи Ричарда Баха «Чайка по имени Джонатан Ливингстон» в школе // Известия Самарского научного центра РАН. Самара, 2016. – Т. 18. – № 2 (2). – С. 181-183.
2. Никулин К.А. Поэтика художественного текста: учебно-методическое пособие. – Уфа: Изд-во БГПУ, 2024. – 258 с.
3. Bach R. Jonathan Livingston Seagull. London: Element, 2020. – 56 p.

### REFERENCES

1. Mardaeva T.V. Kulturologicheskyy kontekst izucheniya filosofskoy povesti-pritchi Richarda Bacha Chaika to imeni Jonathan Livingston” [Cultural context of studying the philosophical tale of Richard Bach's “Jonathan Livingston Seagull” in school] // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. Samara, 2016. – Vol. 18. – No. 2 (2). – pp. 181-183.
2. Nikulin K.A. Poetika ahudozhestvennogo teksta: uchebno-metodicheskoe posobie [Poetics of the English-language artistic text: a study guide]. – Ufa: BGPU Publishing, 2016. – 258 p.
3. Bach R. Jonathan Livingston Seagull. London: Element, 2003. – 56 p.

#### *Информация об авторах*

**И.И. Иванов** – аспирант;

**И.И. Сидоров** – кандидат филологических наук, доцент.

#### *Information about the authors*

**I.I. Ivanov** – graduate student;

**I.I. Sidorov** – Candidate of Science (Philology), Associate Professor.

*Статья поступила в редакцию 00.00.2024; принята к публикации 00.00.2024.*

*The article was submitted 00.09.2024; accepted for publication 00.00.2024.*

**ВЕСТНИК  
БАШКИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ПЕДАГОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА  
им. М. АКМУЛЛЫ**

**16 +**

**Серия: Естественные науки.**

**Редакция не всегда разделяет мнение авторов.  
Статьи публикуются в авторской редакции.**

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г.

Компьютерный набор.

Гарнитура Times.

Формат 70×108/16

Тираж 500 экз.