

Вестник 



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

Главный редактор:

С.Т. Сагитов,
канд. социол. наук.

Редакционная коллегия:

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

Ответственный редактор:

З.С. Аманбаева.

Адрес редакции:

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

Тел.: 8 (347) 216-50-15

E-mail: vestnik.bspu@yandex.ru

ISBN 978-5-87978-666-8

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

№ 3(64) 2022

выходит с 2000 года

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Естественно-математические науки

<i>Абдуллаева Л.Э.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЫ В КАЧЕСТВЕ МЕЛИОРАНТА	5
<i>Абдиев О.Б.</i> ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	15
<i>Агамалиева Д.Б., Бабаева В.Д.</i> ИМИДАЗОЛИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ	23
<i>Алиева А.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА В НАНОТЕХНОЛОГИИ	38
<i>Алиева А.А., Гурбанова М.М., Аюбов И.Г., Гасанов А.Г.</i> ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ МОНОЭФИРОВ ЦИКЛОГЕКС- 4-ЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	48
<i>Асадова Р.А.</i> СТИМУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ	57
<i>Астанова А.Д.</i> ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИКОНВУЛЬСАНТОВ	70
<i>Бабаева В.Д.</i> ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИМИДАЗОЛИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	77
<i>Вализаде Л.Г.</i> МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И МЕЛИОРАНТЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ	89
<i>Гаджиева Г.Э., Исмаилова С.В.</i> ПРОИЗВОДНЫЕ МЕНТОЛА В БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	98
<i>Гасанова К.Ф., Исмаилова С.В.</i> ЭКСТРАКТЫ МЯТЫ В КАЧЕСТВЕ ПРИРОДНОГО ИСТОЧНИКА МЕНТОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	106
<i>Герайбейли С.А.</i> МЕТОД ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕТКРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ	113
<i>Гурбанов Г.Н.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОЛОВ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ	121
<i>Гурбанова Ф.С., Сулейманова Э.И.</i> МЕТОД ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕТКРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ	131
<i>Гусейнова Г.А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	139
<i>Залов А.З., Гусейнова Г.А.</i> ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	146
<i>Исмаилова С.В.</i> ПРОИЗВОДНЫЕ МЕНТОЛА В СОСТАВЕ ЭКСТРАКТОВ МЯТЫ	157

<i>Магеррамова Л.М.</i>	166
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ	
<i>Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г.</i>	173
ИМИДАЗОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ	
<i>Мамедова Н.А., Бабаева В.Г.</i>	179
ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	
<i>Мамедова И.М., Сулейманова Э.И.</i>	186
ЭКСТРАКТИВНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФАРМАКОЛОГИИ	
<i>Нагиев Я.М.</i>	196
ПРИМЕНЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИМИДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА	
<i>Проняев В.В.</i>	206
МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРИРОДЫ НАШЕГО СОЗНАНИЯ ВО ВЗ ИМОСВЯЗИ С ТЕОРИЯМИ ГАМИЛЬТОНА И ХОДЖА	
<i>Расулов Ч.К., Гусейнова Г.А</i>	214
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	
<i>Саламова Н.В., Гусейнова С.А., Бабаева В.Г.</i>	220
ИМИДАЗОЛИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	
<i>Сулейманова Э.И.</i>	228
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ	
<i>Эфендиева К.М., Гаджиева Г.Э., Исмаилова С.В., Мамедбейли Э.Г.</i>	237
БИОЛОГИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ПИПЕРАЗИНСОДЕРЖАЩИЕ	
<i>Ялчикаев Ш.Р., Юсупова Р.М.</i>	248
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АККРЕЦИОННЫХ ДИСКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧЕРНЫХ ДЫР	
Психолого-педагогические науки	
<i>Гибадуллина Н.Б., Новикова Е.О., Фазлутдинова А.И., Сафиуллина Л.М.</i>	254
ОРГАНИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ ШКОЛЬНИКОВ И СТУДЕНТОВ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ В ЦЕЛЯХ МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	
<i>Гумерова О.В., Калимуллина Г.И., Сагитов С.Т., Антипина С.В.</i>	264
РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОНИТОРИНГ РИСКОВЫХ ПРОФИЛЕЙ ШКОЛ С НИЗКИМИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОБУЧАЮЩИХСЯ	
<i>Нафикова А.Р., Грачева В.А., Авхадеева Г.И., Фатыхова Р.М.</i>	272
ТРУДНОСТИ В УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТА ПЕДАГОГИЧЕСКОГО ВУЗА В УСЛОВИЯХ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ	
<i>Новикова Е.О., Гибадуллина Н.Б., Мухаметова Г.М.</i>	277
РАЗРАБОТКА ШКОЛЬНОГО ПРОЕКТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ИЗМЕНЧИВОСТИ МЕЛАНИЗИРОВАННОГО РИСУНКА КЛОПА-СОЛДАТИКА (<i>PYRRHOCORIS ARTERUS</i>) В АНТРОПОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ	
<i>Фазлыева А.Ф., Ахметьянова Э.Р., Варикова Э.Р., Богач А.И.</i>	283
ПРОЕКТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ КАК ВАЖНОЕ СРЕДСТВО ПРОФИЛАКТИКИ СЕМЕЙНОГО НЕБЛАГОПОЛУЧИЯ И СОЦИАЛЬНОГО СИРОТСТВА	

<i>Шакурова Ш.Р., Гареева С.А., Кусябаева М.А., Худайдатов Ф.Ф.</i>	289
СЕЛЬСКИЙ УЧИТЕЛЬ В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ ШКОЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПИЛОТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ)	
<i>Шакурова Ш.Р., Тагариева И.Р., Фатхулова Д.Р.</i>	294
КОМПЛЕКСНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СЕЛЬСКОГО УЧИТЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ ШКОЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПИЛОТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ)	

Гуманитарные науки

<i>Голайденко Л.Н., Сальников В.Б.</i>	299
МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ СТАТУС ФОРМ НАСТОЯЩЕГО ВРЕМЕНИ ГЛАГОЛА <i>БЫТЬ</i> (НА МАТЕРИАЛЕ ТОЛКОВЫХ СЛОВАРЕЙ РУССКОГО ЯЗЫКА)	
<i>Хафизов И.И.</i>	308
ИСТОРИЯ КУЛЬТУРЫ И ИСКУССТВА ВОЛЖКОЙ БУЛГАРИИ	

ИСКУССТВО И КУЛЬТУРА

<i>Алибаков А.А.</i>	314
РОЛЬ НАРОДНЫХ ТЕАТРОВ В СОХРАНЕНИИ И РАЗВИТИИ КУЛЬТУРЫ НАРОДОВ БАШКОРТОСТАНА	

СЛОВО – МОЛОДЫМ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМ

<i>Глимнурова Э.Ф.</i>	318
ДИСКУССИЯ В ОБУЧЕНИИ КОММУНИКАЦИИ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ	
<i>Дрофа В.А.</i>	322
СУДЬБА И ТВОРЧЕСТВО Т. ТАССО В ИНТЕРПРЕТАЦИИ К.Н. БАТЮШКОВА	
<i>Капитонова К.Г.</i>	328
ЦИФРОВОЙ СТОРИТЕЛЛИНГ КАК МЕТОД РАЗВИТИЯ СВЯЗНОЙ РЕЧИ МЛАДШЕГО ШКОЛЬНИКА НА УРОКАХ РУССКОГО ЯЗЫКА В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ	
<i>Курбанова Л.Р.</i>	334
СЛОВООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ МОДЕЛИ ЛЕКСИКИ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ТЕКСТОВ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ	
<i>Рахмонова Д.И.</i>	341
ФЕМИННЫЕ ТИПАЖИ АНГЛОЯЗЫЧНОЙ НАРОДНОЙ СКАЗКИ	
<i>Шайхалиева Г.М.</i>	346
ТАТАР ТЕЛЕНДӘ КОММУНИКАТИВ РЕАКЦИЯ ТӨРЛӘРЕ («ВКОНТАКТЕ» СОЦИАЛЬ ЧЕЛТӨРЕ МИСАЛЫНДА)	

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Общие положения	351
Рекомендуемая структура публикаций	352
Требования к текстовой части статьи	357
Образцы оформления ссылок на литературу	358

УДК 547.541.2.

Ляман Эмин кызы Абдуллаева

*Институт Нефтехимических процессов Национальной Академии Наук
Азербайджана, лаборатория «Циклоолефины», Баку, Азербайджан,
lemanabdullayeva2701@gmail.com*

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОЛЫ В КАЧЕСТВЕ МЕЛИОРАНТА

Аннотация. В представленной статье показаны перспективы применения древесной и летучей золы в качестве мелиорантов для выращивания различных растений и сельскохозяйственных культур. Показано влияние золы как мелиоранта на протекание биохимических процессов в растениях. Отмечается высокая значимость золы для улучшения качественного состава почв.

Ключевые слова: зола, мелиоранты, минеральные удобрения, древесная зола, летучая зола

Laman E. gizi Abdullayeva

*Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan.
Baku, laboratory "Cycloolefins", Baku, Azerbaijan, lemanabdullayeva2701@gmail.com*

USE OF ASH AS A MELIORANT

Abstract. The presented article shows the prospects for the use of wood and fly ash as ameliorants for growing various plants and crops. The influence of ash as an ameliorant on the course of biochemical processes in plants is shown. The high importance of ash for improving the qualitative composition of soils is noted.

Keywords: ash, ameliorants, mineral fertilizers, wood ash, fly ash

Известно, что одним из наиболее универсальных и древних удобрений является древесная зола. Она не только удобряет и ощелачивает почву, но создает благоприятные условия для жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, особенно азотфиксирующих бактерий. А также повышает жизнестойкость растений. Она наиболее благоприятно влияет на урожай и его качество, чем промышленные калийные удобрения, поскольку почти не содержит хлора. Зола улучшает качество кислой почвы; помогает почвенным микроорганизмам быстрее разлагать органику, превращая ее в доступные растениям элементы; способствует укоренению рассады; помогает эффективнее бороться со многими вредителями и заболеваниями.

Зола представляет собой несгорающий остаток, образующийся из минеральных примесей топлива при полном его сгорании. Минералогический анализ химического состава золы, которая образуется после сгорания и прокаливания различных видов топлива, показывает, что основным компонентом золы является стекло с кристаллической фазой в виде кварца, гематита, магнетита и разнообразных силикатов кальция. В табл. 1 показано содержание золы в основных твердых видах топлива.

Таблица 1.

Содержание золы в основных твердых видах топлива

Твердые топлива	Содержание золы, %
Каменный и бурый уголь	1-45

Горючие сланцы	50-80
Торф	2-30
Дрова	0,5-2,0
Мазут	до 0,15

Древесная зола гранулированная (ДЗГ) – комплексное удобрение для кислых и нейтральных почв. Внесение древесной золы гранулированной – максимально действенный способ борьбы с процессом закисления почвы. Помимо этого, восстанавливается структура почвы – она становится рыхлой. В ДЗГ содержится от 30 до 40% кальция, до 3% углекислого калия, до 7% фосфора, а также многие микроэлементы: сера, железо, магния, бор, марганец, молибден, цинк, кремний, натрий, так необходимые овощам, многолетникам, плодовым и декоративным деревьям.



древесная гранулированная зола (размер гранул 2-4 мм)

В таблице 2 показан состав золы некоторых сельскохозяйственных растений и полезных ископаемых.

Таблица 2.

Содержание основных питательных элементов в золе

Виды золы	Калий (K ₂ O), %	Фосфор (P ₂ O ₅), %	Кальций (CaO), %
Торфяная зола	0,5-4,8	1,2-7,0	15-26
Сланцевая зола	0,5-1,2	1-1,5	36-48
Кизячная зола	10-12	4-6	7-9
Зола от стеблей подсолнечника	30-35	2-4	18-20
Зола от гречишной соломы	25-35	2-4	16-19
Зола от ржаной соломы	10-14	4-6	8-10
Зола от пшеничной соломы	9-18	3-9	4-7
Зола березовых дров	10-12	4-6	35-40
Зола еловых дров	3-4	2-3	23-25
Зола сосновых дров	10-12	4-6	30-40

Летучая зола (ЛЗ) получается путем электростатического или механического осаждения пылевидных частиц из дымовых газов печи, работающей на угле или лигните, при температуре от 1100 до 1400°С. Она на 95-99% состоит из оксидов Si, Al, Fe и Ca, примерно от 0,5 до 3,5% состоит из Na, P, K и S, а остальная часть состоит из микроэлементов. ЛЗ представляет собой тонкодисперсный остаток сгорания топлива из его минеральных примесей, содержащийся в дымовом газе во взвешенном состоянии. В зависимости от процесса горения, источника и состава сжигаемого угля компоненты летучей золы значительно различаются, но все летучие золы включают значительные количества следующих составных частей.

Химический состав ЛЗ, образующейся при сжигании углей различных месторождений

Компоненты, %	Месторождения золы-уноса (летучей золы)			
	Донбасс	Кузбасс	Караганда	Подмосковье
SiO ₂	50-55	58-63	59-61	48-56
Al ₂ O ₃	21-28	20-26	25-26	25-36
Fe ₂ O ₃	7-16	5-7	5-6	7-10
FeO	0-7	-	-	0-6
CaO	2-6	2-4	3-4	2-5
MgO	1-3	0,4-1,5	1-1,2	0,2-0,9
SO ₃	0,6-1,6	-	0,8	0,2-0,9
K ₂ O	2,5-4,7	1,7-2,3	1,6-1,7	0,4-0,7
Na ₂ O	0,4-1,3	1-1,4	1	0,1-0,4

Показано, что ЛЗ облегчает процесс фильтрации, поскольку она снижает как удельное сопротивление, так и время капиллярного всасывания. Цель статьи [1] состояла в том, чтобы оценить потенциал ЛЗ в качестве мелиоранта для почвы, искусственно обогащенной различными соединениями свинца (PbSO₄, PbCO₃, PbNO₃ и PbS). Добавление негашеной извести и ЛЗ в загрязненные почвы эффективно снижало выщелачиваемость тяжелых металлов до уровня ниже нормативных пределов для опасных отходов. Результаты показали, что влияние ЛЗ на выщелачивание свинца было значительным для всех образцов. Наблюдалось высокое значение взаимодействия, отражающее эффект выборки по сравнению с использованием ЛЗ в качестве мелиоранта. Результаты также показали, что эффект фильтрации и ЛЗ в качестве мелиоранта оказывает значительное влияние на снижение токсичности. Однако важно учитывать источник ЛЗ, поскольку некоторые источники могут, по сути, приносить определенные токсичные элементы, что противоречит основной цели улучшения состояния.

Предложен способ производства гранулированного мелиоранта, представляющего собой композицию двух или более компонентов в виде их смеси [2]. Он включает приготовление одного компонента в виде раствора азотного удобрения, отдельное приготовление другого компонента - порошка наполнителя, состоящего из зольного остатка от сжигания угля и гипсового вяжущего в соотношении 3:2. Изобретение позволяет расширить ассортимент удобрений и мелиорантов на основе золошлаковой смеси от сжигания угля, удешевить производство.

Проведено сравнительное исследование влияния органических мелиорантов на поглощение тяжелых металлов и качество табака восточного Крумовград 90 [3]. Эксперименты проводились в контролируемых условиях. Почва, используемая в этом эксперименте, была отобрана в окрестностях свинцово-цинкового комплекса недалеко от города Кырдали, Болгария (село Остовица). Эксперимент с горшком представлял собой рандомизированный полный блок, содержащий десять обработок и три повторения (30 горшков). Обработки состояли из контроля (без органических мелиорантов) и компоста, биогумуса и торфяных мелиорантов (добавлялись из расчета 20 т/день, 30 т/день, 40 т/день, в пересчете на сухую массу почвы). Содержание тяжелых металлов определяли в корнях, стеблях и листьях табака восточного Крумовград 90. Применение органических мелиорантов не приводит к эффективной иммобилизации Pb, Zn и Cd фитодоступные формы в почве. Эффект мелиорантов, применяемых для снижения содержания тяжелых металлов в табаке, незначителен. Наилучшие результаты получены при внесении 40 т/день компоста. Органические мелиоранты влияют на показатели качества табака (зольность, содержание белка и редуцирующих сахаров). Внесение органических мелиорантов приводит к

повышению содержания минеральных веществ (чистой золы) и белка, снижает количество редуцирующих сахаров в листьях табака по сравнению с контролем. Добавление компоста и торфа в почву приводит к улучшению качества табака. Однако внесение в почву 30 т/день и 40 т/день биогумуса приводит к снижению качества табака (число Шмука ниже 0,5). Наилучшие результаты получены при внесении 40 т/день компоста.

Целью работы [4] была оценка продукции рукколы, удобренной древесной золой, органо-минеральным удобрением (древесная зола + минеральное удобрение) и минеральным удобрением в зависимости от уровней насыщения основаниями в Oxisol. Эксперимент проводился в теплице с использованием полностью рандомизированной экспериментальной схемы с восемью вариантами обработки следующим образом: Т1-древесная зола при 50% BS; Т2 — древесная зола с содержанием 80% BS; Т3 – зола древесная + минеральные удобрения с 50% BS; Т4 – зола древесная + минеральные удобрения с 80% BS; Т5-минеральные удобрения с 50% BS; Т6 – минеральные удобрения с 80% BS; Т7 – контроль (известкованный с 50% BS) и Т8 – контроль (известкованный с 80% BS) и четыре повторности. Экспериментальные установки представляли собой почвенные горшки объемом 2 дм³. Для всех вариантов оценивали рН почвы через 30 дней после инкубации с известняком и древесной золой. Через 30 дней после появления всходов оценивали хлорофильный индекс, свежую и сухую массу побега, сухую массу корня и эвапотранспирацию рукколы. Наиболее высокие значения рН почвы наблюдались в вариантах с 80% BS. Как правило, высшую свежую и сухую массу побегов получали при внесении минеральной и древесной золы в сочетании с минеральными удобрениями (органоминеральные удобрения). Более высокая сухая масса корней была получена на участках, удобренных минеральными удобрениями с 80% BS. По сравнению с участками, удобренными только древесной золой, участки с минеральными удобрениями, за которыми следовали участки, обработанные древесной золой и минералами, обеспечили самый высокий индекс хлорофилла, свежую и сухую массу побегов и сухую массу корней растений рукколы.

В статье [5] анализируются результаты по содержанию общей золы в листовом опаде *Acer negundo L.* с учетом влияния его фитогенных зон, в условиях нарушенных пойменных сообществ. Отбор образцов проводили на учетных площадках в различных условиях сомкнутости крон с учетом зон влияния деревьев в течение вегетации (с мая по сентябрь). Определение зольности проводили методом сухого озоления. Результаты исследований обработаны статистически с помощью Microsoft Office Excel 2007. Выявлено, что в опаде *Acer negundo* происходит наибольшее накопление зольного компонента в подкороновой и прикороновой зонах у одиночных деревьев в несомкнутых древостоях, по сравнению с другими группами деревьев и с контролем. Сезонная динамика зольности опада клена обнаруживает некоторые количественные изменения в зависимости от условий конкретного местообитания, что наиболее отчетливо прослеживается в завершающем этапе вегетационного периода. Экспериментальные данные можно использовать в оценке состояния напочвенного покрова и структуры фитоценоза.

В патенте [6] предложен мелиоративный препарат для повышения плодородия почв. в виде экструдатов диаметром 3-5 мм. По одному из вариантов препарат включает отход промышленности – низкокальциевую летучую золу каменных углей Экибастузского происхождения и цемент или гипсовый алебастр. Препарат дополнительно может содержать кизельгур, или технический углерод, или их смесь при массовом соотношении ЛЗ и дополнительного компонента 1:1. Количество цемента или гипсового алебастра в мелиоративном препарате составляет 17-30% от массы смеси. Изобретение обеспечивает прибавку урожайности зеленой массы ячменя на черноземных луговых солонцах в 4,3-6,2 раза, увеличение в 1,7-2,6 раза длины колоса и, соответственно, урожайности зерна.

Исследовано влияние золы из отвалов Добротворской ТЭС и гумата калия «ГКВ-45» на фитотоксичность субстрата породных отвалов каменноугольных шахт Червоноградского горнопромышленного района [7]. В качестве биотестера использовали суданскую траву

Sorghum bicolor subsp. drummondii. Выявлено увеличение высоты стебля, площади листьев, длины и массы корней при воздействии добавления золы к субстрату породных отвалов. Применение только гумата увеличило только площадь листьев и массу корней. Внесение золы вместе с гуматом достоверно повысило значение всех исследованных морфометрических параметров, а влияние на массу корней оказалось более эффективным, чем применение только пепла. Выяснено, что добавление гумата увеличивает содержание хлорофилла в листьях. При добавлении золы и гумата с золой обнаружено повышение содержания хлорофилла с одновременным снижением содержания феофитина. Увеличение значений морфометрических параметров суданской травы, повышение содержания хлорофилла в сочетании с понижением содержания феофитина свидетельствует об уменьшении стресса для растений, вызванного фитотоксичностью. Установлено, что применение каменноугольного пепла ТЭС вместе с гуматом калия «ГКВ-45» для снижения фитотоксичности породных отвалов более эффективно, чем только одного из мелиорантов.

Целесообразность использования ЛЗ в качестве химического мелиоранта в Иркутской области и, в частности в Братском и Усть-Илимском районах, обусловлено дефицитом извести в данном регионе [8]. Установлено, что нейтрализующая способность ЛЗ азейского, мугунского, тулунского углей, сжигаемых на ИТЭЦ-1 и Н-ИТЭЦ, Н-ЗТЭЦ, оснащенных в основном сухими золоуловителями и имеющими потенциальную возможность сухого отбора ЛЗ, имеет нейтрализующую способность от 7,6 до 12,5% в пересчете на окись кальция. Содержание стронция в этой золе 0,07%. В связи с низкой нейтрализующей способностью ЛЗ азейского, мугунского, тулунского углей не представляет ценность как химический мелиорант, снижающий кислотность почв. Нейтрализующая способность ЛЗ ирша-бородинского угля, сжигаемого на Иркутской ТЭЦ-6, ТЭЦ и Районной котельной Братских тепловых сетей, составляет от 56,5 до 74,3%. Содержание стронция в ЛЗ ирша-бородинского угля достигает 0,9%. Другие тяжелые металлы в этой золе представлены количеством, экологически безопасным. По данным исследований, содержание стронция в почвах Иркутской области 350-400 мг, и внесение ЛЗ ирша-бородинских углей в дозах до 10 т/га увеличит содержание стронция незначительно. Таким образом, ЛЗ ирша-бородинских углей может быть использована в качестве химического мелиоранта для снижения кислотности почв с ограничением по дозе до 10 т/га и периодичностью 4-5 лет на одних и тех же площадях.

В работе [9] впервые показано, что в процессе взаимодействия бурой лесной почвы и золошлака при определенной его дозе формируется новая почва, которую необходимо отнести к антропогенно-преобразованным буроземам, а именно – агроземам структурно-метаморфическим хемогенным (агробуроземам хемогенным). В результате исследований установлена целесообразность внесения и оптимальные дозы золошлака Благовещенской ТЭЦ на бурых лесных почвах, выявлено его влияние на свойства почв и сельскохозяйственные растения. Установлена экономически оптимальная доза вносимого золошлака – 60 т/га. Внесенный в буроземную почву золошлак улучшает ее химические и водно-физические свойства, чем создает более оптимальные условия для продукционных процессов в агрофитоценозе. Содержание токсических элементов в почве, в зерне и соломе выращенных сельскохозяйственных культур показывает, что это мероприятие не приводит к загрязнению почвы и выращенной на ней продукции.

Цель работы [10] заключалась в оценке характеристики лугово-черноземной почвы, урожайность и качество огурца при удобрении золошлаковыми материалами теплоэлектростанции. Работу проводили в южной подзоне лесостепной зоны Омской области на лугово-черноземной маломощной малогумусовой тяжелосуглинистой почве с мощностью гумусового слоя 37 см. Плотность почвы в слое 0,30 см – 1,20 г/см³, реакция среды водной вытяжки – 6,9-7,3 ед. рН; содержание в пахотном горизонте гумуса – 4,5...5,0 %; нитратного азота – 17,9-20 мг/кг, подвижного фосфора – 70,5-78,5 мг/кг, калия – 208-217 мг/кг. Схема опыта предусматривала изучение следующих вариантов: контроль (луговочерноземная почва); помёт, 5 т/га; зола порошковидная, 5 т/га; Гранзол (зола

гранулированная), 5 т/га; зола порошковидная, 5 т/га + помёт, 5 т/га; Гранзол-П (зола гранулированная с помётом), 10 т/га. Удобрение и мелиорант вносили однократно до посева на глубину 0...20 см. Площадь делянок – 5 м², повторность – трехкратная, предшественник – картофель. Объект для исследования – огурец сорта Изящный. Содержание тяжелых металлов в золошлаковых материалах и огурцах, выращенных с их использованием, не превышало предельно допустимых концентраций. Внесение Гранзол-П позволило улучшить структурное состояние почвы: содержание агрегатов 0,25...10,00 мм увеличилось на 20 %, по сравнению с контролем, количество водопрочных агрегатов достигло 90 %, содержание нитратного азота составляло 25,4 мг/кг, подвижного фосфора – 130,1 мг/кг, калия – 190,2 мг/кг. В этом варианте прибавка урожая была наибольшей – 27,4 т/га при содержании сухого вещества 4,97 %, аскорбиновой кислоты 12,81 мг/%. Использование мелиоранта Гранзол-П, по сравнению с вариантом помета, привело к увеличению чистого дохода в 2,8 раза и уменьшению себестоимости в 1,2 раза.

В 2013-2017 гг. на дерново-среднеподзолистой почве Удмуртской Республики был проведен полевой опыт по изучению эффективности использования золы органосодержащих отходов в качестве удобрения сельскохозяйственных культур [11]. Объектом исследований являлась зола птичьего помёта и отходов древесины. Схемы опытов включали варианты с различными дозами золы (по фосфору Р30-90) и с внесением смеси простых минеральных удобрений в аналогичных дозах. Выявлено существенное последствие золы на урожайность клевера лугового 1- и 2-го года пользования; достоверные прибавки урожайности зелёной массы составили в разные годы 14-24 и 27-46 % относительно контроля. Эффективность золы органосодержащих отходов с учётом её последствия выразилась в достоверном увеличении продуктивности культур севооборота в среднем за год на 0,28-0,44 т/га относительно контроля. Выявлена тенденция положительного влияния золы на содержание подвижных форм микроэлементов в почве; содержание тяжёлых металлов в почве по всем вариантам не превышает ПДК. Зола органосодержащих отходов возможно рассматривать как альтернативное комплексное удобрение.

Сообщается [12], что на тепловых электростанциях России, работающих на каменном угле, образуется до 40 млн т в год зольных отходов, а используется только около 4 %. Остальное размещается на территории золошлакоотвалов. Из всего количества используемых зольных отходов 30 % применяется для нейтрализации кислых почв (химический мелиорант), 0,2 % для производства химических удобрений, 0,02 % для извлечения редких и рассеянных элементов, а остальное используется для производства бетонов, кирпича, шлакоблоков, цемента и т.д. Состав золы и шлаков определяется минеральным составом углей, который зависит от месторождения, глубины залегания пластов, методов добычи и обогащения, причем зольность угля постоянно повышается. В зольных отходах сконцентрировано большое количество соединений железа, алюминия, хрома, никеля, марганца, редких и рассеянных элементов – ванадия, германия, галлия. Зольные отходы не являются неизбежностью, это результат несовершенства производства. О необходимости использования зольных отходов опубликовано много работ, большинство посвящено применению их в строительной индустрии. Очень мало работ посвящено извлечению ценных микроэлементов и применению зольных отходов в качестве минеральных микроудобрений. С урожаем сельскохозяйственных культур из почвы выносятся большое количество минеральных веществ, соединений азота, фосфора, калия и др. Потери макроэлементов в почве восполняются внесением соответствующих удобрений. Вынос же микроэлементов из почв не учитывается, а применение далее повышенных доз макроудобрений без внесения микроэлементов не может дать положительного результата. Микроэлементы, находящиеся в зольных отходах, необходимы растениям для нормального развития и способствуют повышению активности биохимических процессов, протекающих в растениях. Большинство микроэлементов входит в состав ферментов, способствуют синтезу сахара, крахмала, белков, нуклеиновых кислот, витаминов. В молекуле витамина В₁₂ (цианкобаламина) содержится атом кобальта. Все эти необходимые для жизнедеятельности

растений элементы присутствуют в золе каменного угля, относящегося к горным породам растительного происхождения.

Описан способ получения минерального удобрения из золы лузги подсолнечника [13]. Гранулированное удобрение состоит из гранул округлой формы, которые сформированы из агломерированных смоченных водой частиц золы лузги подсолнечника. Гранулы имеют безъядерную структуру с уплотненным поверхностным слоем. Среднестатистическая прочность гранул составляет не ниже 4,0 МПа и коэффициент размягчаемости 2,2-2,6. Гранулированное удобрение получают в смесителе-грануляторе путём формирования сырцовых гранул, состоящих из золы лузги подсолнечника с добавлением воды. Далее осуществляют окатывание сырцовых гранул на тарельчатом грануляторе с применением воды в качестве увлажняющего компонента, обеспечивая самопроизвольное скатывание гранул через борт тарели тарельчатого гранулятора. Способ позволяет получить качественно новое минеральное удобрение, округлые гранулы которого, без применения затравочных частиц шлака, сформированы из золы лузги подсолнечника и обладают заданными свойствами – повышенной прочностью и коэффициентом размягчаемости, что приводит к более быстрой деструкции во влаге, содержащейся в почве.

Проанализирована возможность мелиорации темно-каштановых слитных почв в подзоне сухой степи Северного Казахстана [14]. Работа проводилась в два этапа. На первом этапе проводился 6-месячный эксперимент по установлению возможности мелиорации засоленных почв в лабораторных условиях и установлению оптимальных доз внесения ингредиентов. На втором этапе установленные лабораторным способом дозы ингредиентов были внесены в почву питомника «Ак кайын» с последующим посевом семян смородины золотистой (*Ribes aureum Pursh.*). В результате проведения полевых опытов установлено, что внесение смеси мелиорантов из золы в дозе 10 т/га и фосфогипса в дозе 20 т/га приводит к увеличению выхода стандартного посадочного материала смородины золотистой в 1,4 раза по сравнению с контролем. При этом средние показатели на опытном участке превышали таковые на контроле по высоте на 96,1%, диаметру корневой шейки на 21,6%, протяженности корней на 62,3% и массе в абсолютно-сухом состоянии на 64,7%.

Применение золы в сельском хозяйстве в качестве мелиоранта также сообщалось в работах [15,16].

В работе [17] древесная зола была смешана с двумя кислыми почвами в пропорциях, эквивалентных 0, 2,24, 4,5, 9,0, 17,9 и 35,9 м³ тонн/га, для оценки изменений в извлекаемых питательных веществах и рН почвы. Концентрации экстрагируемых Р, К и Са увеличивались линейно с увеличением нормы внесения. рН почвы увеличивался линейно пропорционально логарифму нормы внесения. Зола сравнивали с товарным калийным удобрением и сельскохозяйственным известняком. Эквивалентное значение нейтрализации составляло примерно половину от значения для сельскохозяйственного известняка

Древесную золу вносили в кислую полевую почву в количествах от 0 до 50 мг/га, чтобы оценить ее известковую способность и доступность питательных веществ для растений. Зола содержала 12,8 % Са, 0,81 % Mg, 1,66 % К и 0,33 % Р. Зола вносили разбрасывателем навоза и заделывали перед посевом люцерны. Повышение рН почвы, отмеченное при всех нормах внесения золы, было очевидным в течение как минимум двух лет. Увеличение количества доступных для растений калия и фосфора было очевидным. Урожайность и качество питательных веществ залива также улучшились за счет добавления золы. Минимальное полезное применение золы составляло около 12 мг/га [18].

Использование древесной золы в качестве удобрения или известкового материала может улучшить содержание макро- и микроэлементов в торфяных почвах [19]. Так, изучено влияние древесной золы на ель европейскую (*Picea abies* (L.) Karst) и сосну обыкновенную (*Pinus sylvestris* L.) в торфяных лесах восточной части Латвии на рост молоди и содержание питательных веществ в почве после внесения древесной золы в средних и высоких дозах до и после посадки саженцев. Целью исследования было оценить влияние высоких доз древесной золы на свойства почвы и рост высаженных сеянцев ели европейской и сосны обыкновенной

в течение 10 лет после закладки опыта. Зола вносили за год до посадки саженцев в дозах 5 и 10 т/га и сразу после посадки в концентрациях 5, 10, 15 и 20 т/га. Изменения содержания макроэлементов (т.е. фосфора [P] и калия [K]), а также высоты и диаметра деревьев на высоте груди измеряли через 1 и 10 лет после постановки эксперимента. Внесение удобрений за год до посадки саженцев продемонстрировало положительную реакцию на рост высоты и диаметра дерева по сравнению с внесением удобрений после посадки саженцев. Образцы почвы с удобренных участков через год после посева содержали в почве больше фосфора и калия, чем контрольные участки. Применение древесной золы в самых высоких дозах не достигло предела передозировки, так как результаты роста деревьев (высота и диаметр на высоте груди) на удобренных участках были аналогичны результатам на контрольных полях; поэтому существенного отрицательного влияния на рост деревьев обнаружено не было.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Edmond G., Mwinyihija M., Killham K. Assessment of Pulverised Fly Ash (PFA) as an Ameliorant of Lead Contaminated Soils // American Journal of Environmental Sciences. 2005. Vol. 1, N 3. pp. 230-238
2. Pat RU 2545781C1, 2013. Method of production of granular nitrogen fertiliser or ameliorant from bottom-ash mixture / М.А. Ли, А.В. Жданов, А.М. Гиндеммит, В.Р. Шевцов /
3. Angelova V.R., Ivanov K.I., Popova V.T. The effect of organic meliorants on uptake of heavy metals and quality of oriental tobacco Krumovgrad // Ecology and Safety. 2018. Vol. 12. pp. 282-295
4. Bonfun-Silva E-M., Bezerra M., Ferreira T. Application of Wood Ash, Organomineral and Mineral Fertilizers to Increase the Growth of Arugula (*Eruca sativa* Miller) at Different Base Saturation on Oxisol // Journal of Experimental Agriculture International. 2017. Vol. 17, N 3. pp. 1-6
5. Tsandekova O.L. Dynamics of accumulation of ash in litter *Acer negundo* L. under conditions disturbed floodplain phytocenoses // Bulletin of Science and Practice. 2019. N 2. pp. 149-152
6. Pat. RU 2494137C2, 2011 Мелиоративный препарат для повышения плодородия почв / Сарсенова А.А. /
7. Shpak Y., Zapisotska I., Baranov V. Фітотоксичність субстрату породних відвалів кам'яновугільних шахт за впливу попелу теплоелектростанцій і гумату калію // Path of Science. 2017. Vol. 3, N 3. pp. 11-17
8. Шишелова Т.И., Самусева М.Н. Применение золы-уноса ТЭЦ ОАО «Иркутск-ЭНЕРГО» для химической мелиорации кислых почв // Успехи Современного Естествознания. № 12. с. 85-86
9. Гребенщикова Е.А. Влияние золошлака на свойства почв и содержание тяжелых металлов при использовании его в качестве мелиоранта / Автореф. дис. на соиск. уч. степ. к.с.-х. наук. Благовещенск. 2007. с. 32
10. Невенчанная Н.М., Гиндеммит А.М., Бортник Т.Ю. Эффективность использования золошлаковых материалов при выращивании огурцов на лугово-черноземной почве // Достижения науки и техники АПК. 2018. Т. 32, № 10. С. 37-40
11. Бортник Т.Ю., Долговых О.Г., Леокмцева И.М. Применение золы органосодержащих отходов в полевом севообороте // Плодородие. 2018. № 2. с. 18-22
12. Соловьев Л.П., Пронин В.А. Утилизация зольных отходов тепловых электростанций // Современные наукоемкие технологии. 2011. № 3. с. 40-42
13. Pat. 2660262C1, 2018 Гранулированное удобрение из золы лузги подсолнечника и способ его получения / Середкин А.Ю., И.И. Брусенко /
14. Рахимжанов А.Н., Залесов С.В., Зарубина Л.В. Опыт мелиорации темно-каштановых слитных почв лесного питомника «Ак Кайын» // Сельскохозяйственные науки. 2020. Вып 7. с. 145-150

15. Палеев П.Л., Худякова Л.И. Использование золошлаковых отходов в сельском хозяйстве // XXI век. Техносферная безопасность. 2021. Т. 6, № 4. с. 348-356
16. Палкин О.Ю. Использование золы Канско-Ачинских бурых углей в сельскохозяйственном производстве в качестве удобрения и мелиоранта // ГРАНТ № 95-05-14837
17. Naylor L., Schmidt E. Agricultural use of wood ash as a fertilizer and liming material / L. Naylor, E. Schmidt // Tappi Journal. – 1986.- Vol. 69, N 5. – pp. 123-135
18. Naylor, L. Paper mill wood ash as a fertilizer and liming material: field trials // Tappi Journal. 1989.Vol. 72, N 6. pp. 199-206
19. Jansone B., Samariks V., Okmanis M. Effect of High Concentrations of Wood Ash on Soil Properties and Development of Young Norway Spruce (*Picea abies* (L.) Karst) and Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) // Sustainability. 2020. Vol. 12, N 22. pp. 9479-9482

REFERENCES

1. Edmond G., Mwinyihija M., Killham K. Assessment of Pulverised Fly Ash (PFA) as an Ameliorant of Lead Contaminated Soils // American Journal of Environmental Sciences. 2005. Vol. 1, N 3. pp. 230-238
2. Pat RU 2545781C1, 2013. Method of production of granular nitrogen fertiliser or ameliorant from bottom-ash mixture / M.A. Li, A.V. ZHDanov, A.M. Gindemit, V.R. SHEvcov /
3. Angelova V.R., Ivanov K.I., Popova V.T. The effect of organic meliorants on uptake of heavy metals and quality of oriental tobacco Krumovgrad // Ecology and Safety. 2018. Vol. 12. pp. 282-295
4. Bonfun-Silva E-M., Bezerra M., Ferreira T. Application of Wood Ash, Organomineral and Mineral Fertilizers to Increase the Growth of Arugula (*Eruca sativa* Miller) at Different Base Saturation on Oxisol // Journal of Experimental Agriculture International. 2017. Vol. 17, N 3. pp. 1-6
5. Tsandekova O.L. Dynamics of accumulation of ash in litter *Acer negundo* L. under conditions disturbed floodplain phytocenoses // Bulletin of Science and Practice. 2019. N 2. pp. 149-152
6. Pat. RU 2494137C2, 2011 Meliorativnyj preparat dlya povysheniya plodorodiya pochv / Carsenova A.A.
7. Shpak Y., Zapisotska I., Baranov V. Fitotoksichnist' substratu porodnih vidvaliv kam'yanovugil'nih shaht za vplivu popelu teploelektrostantsij i gumatu kaliyu // Path of Science. 2017. Vol. 3, N 3. pp. 11-17
8. SHishelova T.I., Samuseva M.N. Primenenie zoly-unosa TEC OAO «Irkutsk-ENERGO» dlya himicheskoy melioracii kislyh pochv // Uspekhi Sovremennogo Estestvoznaniya. № 12. s. 85-86
9. Grebenshchikova E.A. Vliyanie zoloshlaka na svojstva pochv i sodержanie tyazhelyh metallov pri ispol'zovanii ego v kachestve melioranta / Avtoref. dis. na soisk. uch. step. k.s-h. nauk. Blagoveshchensk. 2007. s. 32
10. Nevenchannaya N.M., Gindemit A.M., Bortnik T.YU. Effektivnost' ispol'zovaniya zoloshlakovyh materialov pri vyrashchivanii ogurcov na lugovo-chernozemnoj pochve // Dostizheniya nauki i tekhniki APK. 2018. T. 32, № 10. S. 37-40
11. Bortnik T.YU., Dolgovyh O.G., Leokmceva I.M. Primenenie zoly organosoderzhashchih othodov v polevom sevooborote // Plodorodie. 2018. № 2. s. 18-22
12. Solov'ev L.P., Pronin V.A. Utilizaciya zol'nyh othodov teplovyh elektrostantsij // Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2011. № 3. s. 40-42
13. Pat. 2660262C1, 2018 Granulirovannoe udobrenie iz zoly luzgi podsolnechnika i sposob ego polucheniya / Seredkin A.YU., I.I. Brusenko /
14. Rahimzhanov A.N., Zalesov S.V., Zarubina L.V. Opyt melioracii temno-kashtanovyh slitnyh pochv lesnogo pitomnika «Ak Kajyn» // Sel'skohozyajstvennyye nauki. 2020. Vyp 7. s.. 145-150

15. Paleev P.L., Hudyakova L.I. Ispol'zovanie zoloshlakovyh othodov v sel'skom hozyajstve // НКНН vek. Tekhnosfernaya bezopasnost'. 2021. T. 6, № 4. s. 348-356
16. Palkin O.YU. Ispol'zovanie zoly Kansko-Achinskih buryh uglej v sel'skohozyajstvennom proizvodstve v kachestve udobreniya i melioranta // GRANT № 95-05-14837
17. Naylor L., Schmidt E. Agricultural use of wood ash as a fertilizer and liming material / L. Naylor, E. Schmidt // Tappi Journal. – 1986.- Vol. 69, N 5. – pp. 123-135
18. Naylor, L. Paper mill wood ash as a fertilizer and liming material: field trials // Tappi Journal. 1989.Vol. 72, N 6. pp. 199-206
19. Jansone B., Samariks V., Okmanis M. Effect of High Concentrations of Wood Ash on Soil Properties and Development of Young Norway Spruce (*Picea abies* (L.) Karst) and Scots Pine (*Pinus sylvestris* L.) // Sustainability. 2020. Vol. 12, N 22. pp. 9479-9482

Информация об авторе

Л.Э. Абдуллаева – технолог лаборатории «Циклоолефины».

Information about the author

L.E. Abdullayeva – technologist of the laboratory "Cycloolefins".

Октай Бахадур оглу Абдиев

*Институт полимерных материалов Национальной академии наук Азербайджана,
Сумгаит, Азербайджан, abdiyev_39@mail.ru*

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ РУТЕНИЯ В МЕТАТЕЗИСНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. В работе представлен анализ результатов научных исследований в области применения комплексов рутения в качестве катализаторов метатезисной полимеризации норборнена и его функционально замещенных производных. Показаны основные преимущества использования рутениевых катализаторов в этих процессах. Показаны области применения полученных полимеров и основные факторы, влияющие на полидисперсность и молекулярную массу полимера.

Ключевые слова: полимеры, катализаторы Граббса, рутениевые комплексы, полидисперсность, метатезисная полимеризация

Oktay B. oglu Abdiyev

*Institute of polymer materials of Azerbaijan National academy of sciences, Sumgayit city,
Azerbaijan*

APPLICATION OF RUTHENIUM COMPLEXES IN THE METATHESIS POLYMERIZATION OF NORBORNENE AND ITS DERIVATIVES

Abstract. The paper presents an analysis of the results of scientific research in the field of application of ruthenium complexes as catalysts for the metathesis polymerization of norbornene and its functionally substituted derivatives. The main advantages of using ruthenium catalysts in these processes are shown. The areas of application of the obtained polymers and the main factors affecting the polydispersity and molecular weight of the polymer are shown.

Keywords: polymers, Grubbs catalysts, ruthenium complexes, polydispersity, metathesis polymerization

Применение катализаторов на основе рутения в реакциях метатезисной полимеризации норборнена берет свою историю еще с прошлого столетия и работы в этом направлении продолжают оставаться актуальными и по настоящий день. В этой статье проанализированы результаты исследований в области применения рутениевых катализаторов в реакции метатезисной полимеризации норборнена и его производных. Так, в работе [1] сообщается, что метатезисная полимеризация с раскрытием кольца (ROMP) 2,3-дифункционализированных норборнадиенов и их 7-окса-аналогов, катализируемая $[RuCl_2(n\text{-цимол})]_2$ в присутствии триметилсилилдиазометана (TMSD) дает высокотактические полимеры с высоким содержанием транс-изомера. Представлен предварительный механизм, включающий потерю арена, образование карбена и хелатирование мономера. ROMP 2,3-дикарбометоксинорборнадиена служит тестовой реакцией для исследования влияния различных экспериментальных параметров (время и температура реакции, природа растворителя и катализатора, условия инициирования TMSD). Полностью транс-, высокотактический (> 79%) полимер был получен в самых разных условиях. Поразительно, но добавление трициклогексилфосфина отрицательно влияло на выход полимеризации и стереоселективность. Этот метод был успешно применен к различным другим 2,3-дикарбоалкоксинорборнадиенам, бензонорборнадиенам и их 7-оксааналогам. В случае диэфирных мономеров увеличение размера алкильного заместителя приводило к снижению транс-содержания и тактичности полимера. Из-за доступности рутениевого катализатора и

заметной устойчивости к кислороду и воде реакции было очень легко организовать и провести.

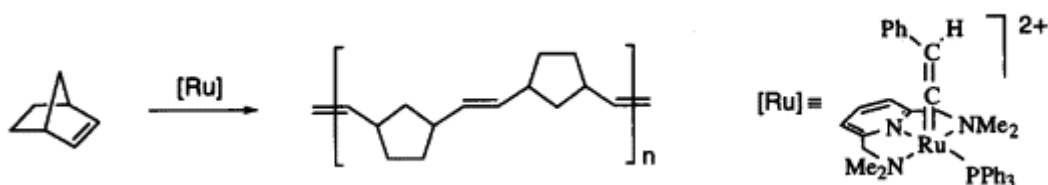
Проведена метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) двух оптически активных 2,3-дикарбоалкоксинорборнадиев, полученных из (*S*)-(-)-2-метил-1-бутанола и (*R*)-(-)-2-бутанола. в присутствии предшественника катализатора $[\text{RuCl}_2(\textit{n}\text{-цимол})]_2$, активированного триметилсилилдиазометаном (ТМСД) [2]. Анализы ^1H и ^{13}C ЯМР показали, что была достигнута высокая степень стереорегулярности, а гомоядерная протон-протонная спектроскопия COSY показала, что основные транс-фракции полимеров, скорее всего, были изотактическими, тогда как второстепенные цис-фракции были синдиотактическими. Полимеры метатезиса с раскрытым кольцом также были получены из 2,3-дикарбометоксинорборнадиена и *экзо,экзо*-2,3-дикарбометокси-5-норборнена. Они были гидрированы в соответствующие полинорборнаны с использованием диимида. Спектры ЯМР восстановленных материалов подтвердили, что ненасыщенные исходные полимеры имели полностью транс-изотактическую микроструктуру. Предварительный механизм, включающий потерю арена, образование карбена и хелатирование мономера, предложен для объяснения наблюдаемой стереоселективности.

Катаяма и соотр. [3] использовали $\text{TrRuCl}(\text{=C=CHPh})(\text{PPh}_3)$ [Tr=гидридотрис(пиразолил)борат] в качестве предшественника катализатора для метатезисной полимеризации с раскрытием кольца (ROMP) норборнена (NBE). Поскольку соединения $\text{Cp}^*\text{RuCl}(\text{PPh}_3)[\text{Cp}^*=(\text{не})\text{замещенный циклопентадиенил}]$ также могут реагировать с $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ с образованием комплексов винилиденрутения, которые могут быть активны для ROMP NBE, авторы исследовали активность $\text{CpRuCl}(\text{PPh}_3)_2$ и система $\text{HC}\equiv\text{CPh}$ для полимеризации НБЭ. Но деятельность этой системы была слабой. В последнее время O_2 использовался в качестве сокатализатора вместо $\text{HC}\equiv\text{CPh}$, и было обнаружено, что *in situ* он образует эффективную каталитическую систему для ROMP NBE. Каталитическая активность другого комплекса $\text{Ru}[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Cp})\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2]$ также была исследована в этой статье. Изучено влияние различных параметров мономер/катализатор, O_2 /катализатор и температуры полимеризации. Конверсия полимеризации является функцией отношения O_2 /катализатор, когда соотношение составляет от 1 до 3, конверсия полимеризации высокая, когда соотношение выше или ниже, конверсия полимеризации снижается. Соотношение мономер/катализатор мало влияет на конверсию, и конверсию можно немного улучшить, удлив время полимеризации до 72 часов. более высокая температура полимеризации благоприятна для конверсии. Это означает, что каталитические центры стабильны при более высокой температуре. Транс-содержание ПНБЭ зависит от молярного соотношения O_2 /катализатор, температуры полимеризации и природы катализатора. Три типичных образца полимера были охарактеризованы с помощью ^1H ЯМР (CDCl_3). В спектре ЯМР ^1H имеются два сигнала при $\delta=9 \sim 10$, эти пики могут быть поглощением протонов на альдегидной группе, образующейся в процессе полимеризации.

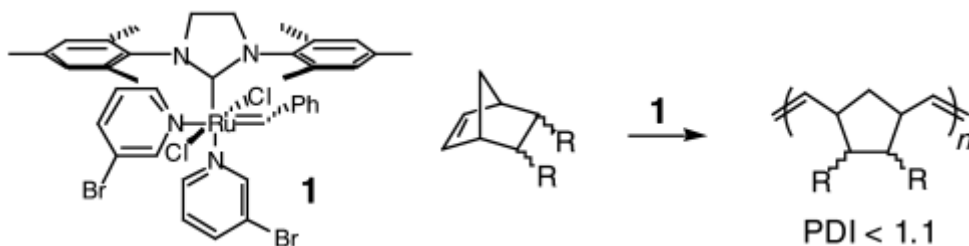
Показано [4], что метатезисная полимеризация с раскрытием кольца (ROMP), метатезис с замыканием кольца (RCM) и кросс-метатезис с раскрытием кольца (RO/CM) представляют собой интересные методы синтеза полимеров с привлекательными механическими и электрическими свойствами, а также специальных химикатов. Катализаторы на основе рутения и осмия устойчивы к воде и обладают замечательной устойчивостью к большинству функциональных групп. В то время как первое поколение катализаторов ROMP на основе рутения с четко определенными свойствами, катионные комплексы, такие как $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6\text{tos}_2$ (tos = толуол-4-сульфонат) и $\text{Ru}(\text{арен})_2\text{tos}_2$ (активированные УФ-облучением), продемонстрировали более низкую реакционную способность по сравнению с «активированными» катализаторами на основе переходных металлов, Ru-фосфиновые комплексы, такие как $\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{CHMe}_2)(\text{PCy}_3)$ (Cy=циклогексил), а затем Ru-phoshine-carbenes, способны очень эффективно полимеризовать широкий спектр циклоолефинов, включая ДЦПД (в техническом качестве и в смесях с добавками и наполнителями). Новые классы карбеновых комплексов рутения

доступны благодаря новому синтезу, в котором не используется газообразный водород, и поэтому его легко масштабировать. Реакционная способность катализатора в ROMP различных мономеров (характеризуемая с точки зрения их частоты оборотов (TOF) и по сравнению с другими катализаторами полимеризации олефинов), в RCM и RO/CM очень сильно зависит от лигандной сферы и типа используемого мономера. Полимеризацию проводили в массе.

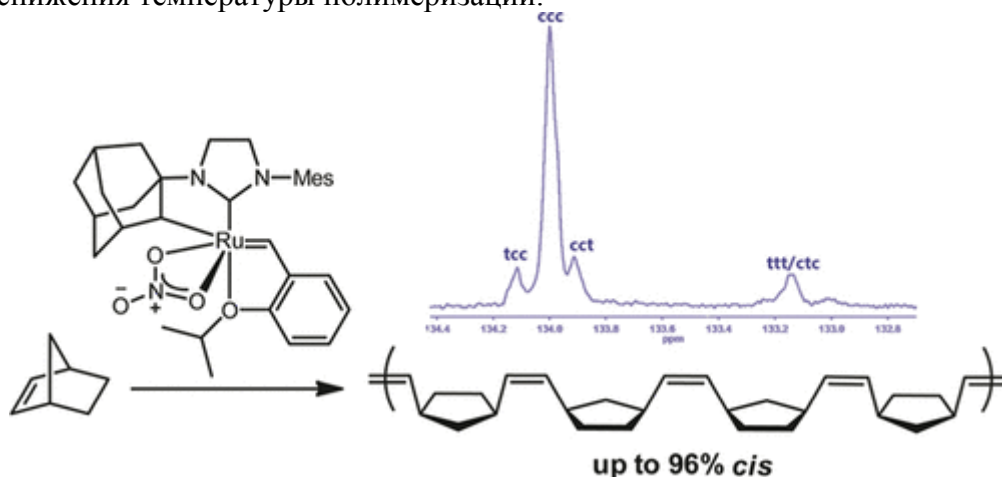
Высокоселективная метатезисная полимеризация с раскрытием кольца (ROMP) норборнена может быть достигнута с использованием нового комплекса Ru(II)-винилиден в качестве предшественника катализатора [5]. Реакция полимеризации протекает в 1,2-дихлорэтане при 80°C в отсутствие сокатализаторов с высокими частотами оборотов. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение полученных полимеров указывают на то, что в каталитическом процессе активны разные частицы.



Показано [6], что высокоактивный со сверхбыстрым иницированием катализатор **1** способствует контролируемой, живой полимеризации с раскрытием цикла различных производных норборнена и 7-оксонорборнена. Высокое отношение k_i/k_p , связанное с реакциями полимеризации, приводит к лучшему контролю молекулярной массы и более узким индексам полидисперсности (PDI , k_i = константа скорости иницирования, k_p = константа скорости полимеризации).



Сообщается о *cis*-селективной метатезисной полимеризации с раскрытием кольца нескольких моноциклических алкенов, а также мономеров типа норборнена и оксанорборнена с использованием C-H активированного катализатора метатезиса на основе рутения [7]. Содержание *cis*-изомера в выделенных полимерах сильно зависело от структуры мономера и температуры. Содержание *cis*-изомера до 96% может быть получено за счет снижения температуры полимеризации.



Сообщается о первом примере метатезисной полимеризации с раскрытием цикла, опосредованной рутением, с образованием высокотактических полимеров с высоким содержанием *цис*-группы [8]. Хотя содержание *цис*-изомера варьировало от 62 до >95% в зависимости от структуры мономера, многие из синтезированных полимеров проявляли высокую тактичность (>95%). Полимеризация энантиомерно чистого 2,3-дикарбоалкоксинорборнадиена выявила синдиотактическую микроструктуру.

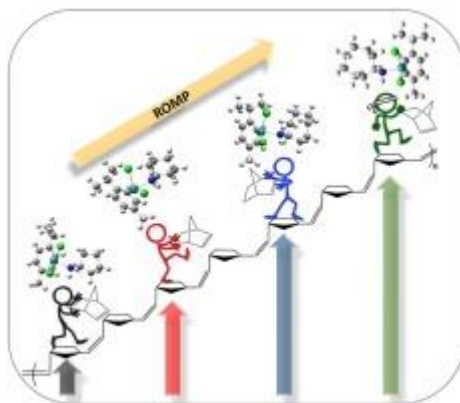
Отмечается [9], что различные бисаллильные комплексы рутения (IV) в сочетании с некоторыми диазоалканами проявляют высокую каталитическую активность в метатезисной полимеризации с раскрытием кольца (ROMP) норборнена и его производных. В частности, были обнаружены дикатионные комплексы в присутствии этилдиазоацетата, который оказался необычайно эффективным. Ионный характер катализатора определяет использование полярных растворителей и, следовательно, полимеризацию осаждения мономеров, таких как норборнен. Соотношение метанола и дихлорметана в смеси растворителей можно использовать для корректировки среднечисловой молекулярной массы полинорборнена в пределах от 3×10^5 г/моль до 1×10^6 г/моль при постоянном соотношении мономера к катализатору $1 \times 10^3/1$. При полимеризации норборнена в чистом метаноле средние молекулярные массы можно варьировать от 2×10^3 до 3×10^5 г/моль путем добавления определенного количества 1-октена в качестве агента передачи цепи. Согласно предложенному механизму, эти полимеры содержат эквивалентные количества гептилиденовых и метилиденовых концевых групп. Кроме того, этилдиазоацетат действует не только как карбенообразующий сокатализатор, но и как обрывающий агент. Следовательно, избыток этилдиазоацетата может быть использован для получения полимеров с двумя концевыми сложноэфирными группами и пониженной молекулярной массой.

Синтез новых N--3,5-бис(трифторметил)фенил-эндо--норборнен-5,6-дикарбоксимида, N-4-фторфенил-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимида, а также N--2,2,6,6-тетраметилпиперидил—эндо--норборнен-5,6-дикарбоксимид мономеров осуществлен в работе [10]. Полинорборнендикарбоксимиды были получены путем открытой метатезисной полимеризации (ROMP) с использованием рутениевого алкилиденового катализатора второго поколения (1,3-димезитил-4,5-дигидроимидазол-2-илиден) $(PCy_3)Cl_2RuCH=Ph$. Полимер, несущий пиперидильный фрагмент, показал самое высокое значение T_g и T_d по сравнению с полимерами, содержащими фторарильные фрагменты. Термическая стабильность этого полимера увеличивалась после гидрирования на катализаторе Уилкинсона.

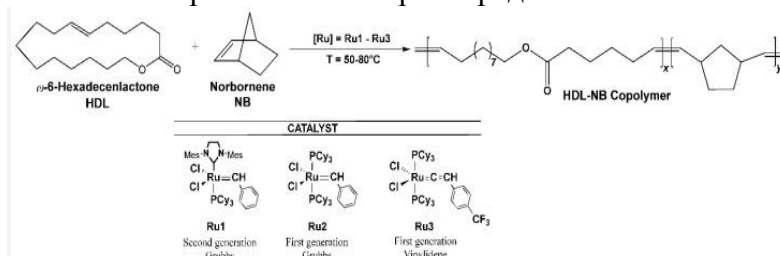
Мономеры N-пентафторфенил-экзо-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимид и N-фенил-экзо-эндо-норборнен-5,6-дикарбоксимид синтезированы и полимеризованы методом метатезиса с раскрытием цикла. полимеризация (ROMP) с использованием дихлорида бис(трициклогексилфосфин)бензилиденрутения (IV) (I) и трициклогексилфосфин[1,3-бис(2,4,6-триметилфенил)-4,5-дигидроимидазол-2-илиден][бензилиден]рутения дихлорид (II). Оба катализатора были использованы для синтеза статистических и блок-сополимеров с высокой молекулярной массой, которые затем гидрировали с использованием катализатора Уилкинсона. Затем насыщенные сополимеры модифицировали путем взаимодействия с дигидратом 4-гидроксибензолсульфоната натрия с образованием новых иономеров с боковыми группами фторсульфоновой кислоты.

В этой работе [12] несколько гомобиметаллических комплексов рутения были синтезированы с использованием монометаллических рутениевых алкилиденовых комплексов. Лиганды в монометаллических фракциях были модифицированы фосфином, N-гетероциклическим карбеном и лигандами оснований Шиффа. Было исследовано влияние лигандов на образование гомобиметаллических комплексов и их активность в реакции метатезиса с раскрытием кольца ROMP. Синтезированные комплексы и полимеры ROMP были охарактеризованы с помощью 1H -ЯМР и FT-IR, и результаты активности были сопоставлены с соответствующими монометаллическими аналогами.

Арен-рутениевые комплексы типа $[\text{RuCl}_2(n\text{-цимол})(\text{циклоалкиламин})]$, где алкил представляет собой пентил (**1**), гексил (**2**), гептил (**3**) или октил (**4**), были успешно синтезированы и применены в качестве предварительных катализаторов в РОМП норборнена (НБЭ) [13]. Из экспериментов в зависимости от температуры и нагрузок НБЭ выход увеличивался с увеличением размера циклоалкильного кольца ($4 > 3 > 2 > 1$). Это было связано со стерико-электронными особенностями аминовых лигандов. Наибольшие выходы полиНБЭ были получены при молярном соотношении реакции $[\text{НБЭ}]/[\text{Ru}] = 5000/1$ в присутствии ЭДА при 50°C в течение 60 мин в диапазоне молекулярных масс $3,6\text{--}5,9 \times 10^4$ г/моль и P 1,6–2,3. Данные характеристики, полученные с помощью элементного анализа, спектроскопических методов (ИК-Фурье, УФ-видимая область, ^1H - и ^{13}C ЯМР), циклической вольтамперометрии, компьютерных исследований и дифракции монокристаллов для комплексов **2** и **4**, были полезны для понимания поведения до катализатора. Термодинамические параметры из расчета DFT подтверждают процесс РОМП через диссоциативный механизм.

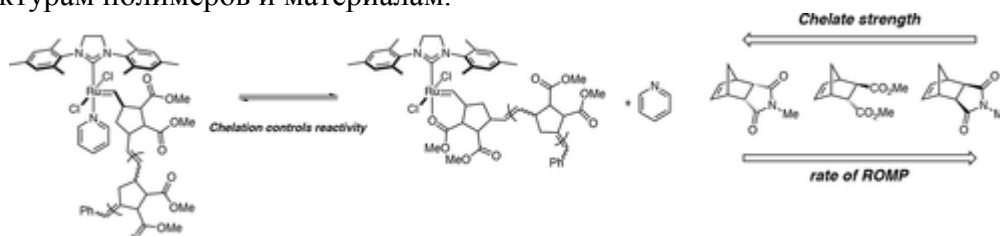


Ненасыщенные сополиэфиры представляют большой интерес для науки о полимерах из-за их широкого потенциального применения и устойчивости [14]. Сополиэфиры были синтезированы метатезисной сополимеризацией с раскрытием цикла ω -6-гексадеценлактона (HDL) и норборнена (NB) с использованием рутений-алкилиден $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(=\text{CHPh})(1,3\text{-бис}(2,4,6\text{-триметилфенил})\text{-2-имидазолидинилиден})(\text{PCy}_3)]$ (**Ru1**), $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$ (**Ru2**) и рутений-винилиден $[\text{RuCl}_2(=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CF}_3))(\text{PCy}_3)_2]$ (**Ru3**) катализаторов, соответственно, с получением сополимеров HDL-NB с различным соотношением мономера HDL в сырье. Активность *N*-гетероциклокарбеновых (NHC) (**Ru1**) и фосфиновых (**Ru2** и **Ru3**) лигандов, содержащих рутениево-карбеновые катализаторы, оценивали в синтезе сополимера HDL-NB. Катализаторы **Ru1** с лигандом NHC показали более высокую активность и стабильность по сравнению с катализаторами **Ru2** и **Ru3**, содержащими лиганды PCy_3 . Включение мономеров в сополимеры определяется ^1H -ЯМР спектроскопией.



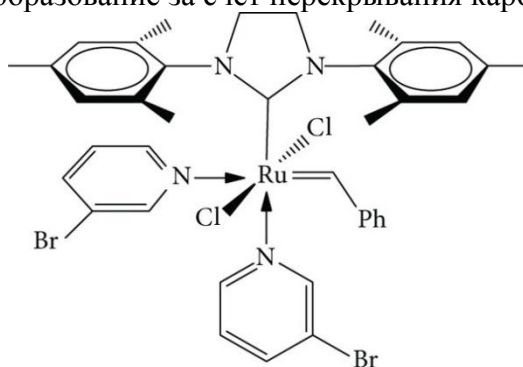
Механизм метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP), катализируемой Ru, подробно изучен с использованием пары рутениевых катализаторов третьего поколения с различными стерическими свойствами [15] *N*-гетероциклического карбенового (NHC) лиганда. Экспериментальные доказательства хелатирования полимера с центром Ru представлены в поддержку зависимого от мономера механизма полимеризации мономеров норборнена с использованием этих быстро иницирующих катализаторов. Серия кинетических экспериментов, включая измерения скорости для РОМП, измерения скорости для иницирования, зависящих от мономера кинетических изотопных эффектов и

параметров активации, была полезна для различения хелатирующих и нехелатирующих мономеров и определения влияния хелатирования на механизм полимеризации. Образование хелатного металлоцикла обеспечивается как стерическим объемом ННС, так и геометрией мономера. что приводит к стабилизации в основном состоянии, которая замедляет скорость полимеризации, а также изменяет реакционную способность центра распространения Ru по отношению к различным мономерам при сополимеризации. Представленные здесь результаты добавляются к основной части механистической работы по метатезису олефинов и могут дать информацию о продолжении разработки катализаторов для ROMP для доступа к новым структурам полимеров и материалам.



В работе [16] высокая активность и низкая полидисперсность полимера обнаружены в метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP) норборнена комплексами рутения, содержащими хелатирующие дифосфиновые лиганды. Обработка соединений общей формулы $RuCl_2(PP)(PPh_3)$ ($PP = dppb$ (3b), $binar$ (3c), $dcypb$ (3d)) или $[RuCl_2(PP)]_2$ ($PP = dppb$ (4b)) с помощью $PhCHN_2$ приводит к карбеновым комплексам типа $RuCl_2(PP)(CHPh)$, проявляющие высокую ROMP-активность без отщепления галогенидов или фосфинов. Исследования роли диссоциированного PPh_3 показали, что свободный фосфин действует как яд, резко замедляя скорость полимеризации через соединение 3 по сравнению с катализаторами, полученными из продукта 4.

Синтезирован новый норборнендикарбоксимид, представляющий боковой карбазольный фрагмент, связанный *n*-метилбензиловым спейсером [17]. Этот мономер, функционализированный карбазолом, полимеризуется посредством метатезисной полимеризации с раскрытием кольца с использованием катализатора Граббса третьего поколения. Анализ микроструктуры полученных полимеров, выполненный методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР), показывает, что они являются стереонерегулярными. Широкоугольный рентгеновский дифракционный (WAXD) и термический (DSC) анализ показывают, что полимеры также являются аморфными. Что касается флуоресцентного анализа, то образцы как раствора, так и пленочного полимера демонстрируют флуоресценцию только «нормально структурированного» карбазола, в то время как эксимерное образование за счет перекрытия карбазольных групп не обнаружено.

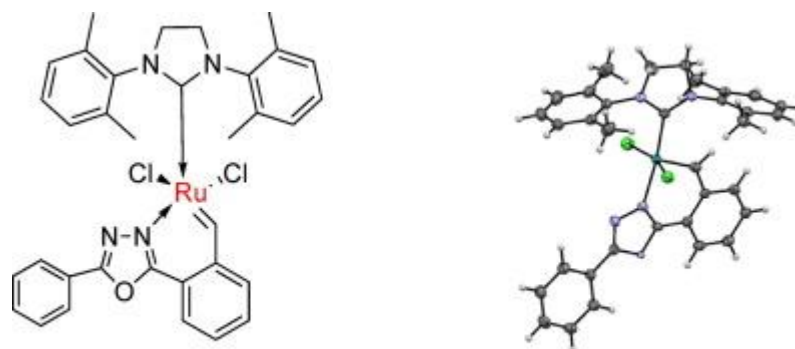


G3

катализатор Граббса 3-го поколения

Описаны синтез и характеристика нового латентного рутениевого катализатора, несущего хелатный лиганд, содержащий оксадиазольный фрагмент для метатезиса олефинов [18]. Основными преимуществами использования этого лиганда являются простота получения, мягкие условия реакции и доступность исходного сырья. Предварительное

изучение каталитической активности комплекса Ru в реакциях метатезиса продемонстрировало его неактивность в отношении метатезиса с замыканием цикла (RCM), но превосходную термопереключаемость для полимеризации метатезиса с раскрытием цикла норборнена.



Novel metathesis catalyst

Отмечается [19], что в обычной метатезисной полимеризации с раскрытием живого цикла (ROMP) требуется количество комплексов рутения, равное количеству синтезированных полимерных цепей. Это может привести к высоким нагрузкам комплексов рутения при стремлении к более коротким полимерам. Здесь агент обратимой передачи цепи использовался для получения живых полимеров ROMP из производных норборнена с использованием каталитических количеств комплексов рутения Граббса. Полимеры, полученные этим методом, показали все характеристики живой полимеризации (то есть хороший контроль молекулярной массы, узкую дисперсность молекулярной массы и способность образовывать блок-сополимеры). Мономеры, несущие функциональные фрагменты, такие как ферроцен, кумарин или первичный спирт, защищенный триизопропилсилилом, также могут подвергаться каталитической полимеризации живым образом. Представленный метод основан на дегенеративном процессе передачи цепи и является более экономичным и безвредным для окружающей среды по сравнению с предыдущими живыми процедурами ROMP, поскольку он использует только каталитические количества дорогостоящих и токсичных комплексов рутения.

Исследованы оба типа полимеризации норборнена на гомогенных катализаторах [20]. Палладий приводит к полимеризации винилового типа, тогда как родий и рутений приводят к раскрытию кольца. В случае полимеризации, катализируемой палладием, нам удалось уловить реакционноспособный интермедиат $\text{PdCl}_2(\text{C}_7\text{H}_{10})_4$ и изучить его поведение во время полимеризации. На рутении изучено действие двух лигандов: циклопентадиена, приводящего к полной блокировке реакции, и трифенилфосфина, действие которого изменяется в зависимости от соотношения. Использование трех спиртов, этанола, н-бутанола и трет-бутанола, в качестве растворителя показывает изменение скорости реакции при загрузке с использованием $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, но не изменяется для . Это указывает на то, что роль спирта не ограничивается ролью растворителя, но он должен участвовать в реакции, особенно при образовании реакционноспособного интермедиата.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Delaude L., Demonceau A., Noels A. Highly Stereoselective Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization of 2,3-Difunctionalized Norbornadienes and Their 7-Oxa Analogues // *Macromolecules*. 1999. Vol. 32, N 7. pp. 2091-2103
2. Delaude L., Demonceau A., Noels A. Probing the Stereoselectivity of the Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization of Norbornene and Norbornadiene Diesters // *Macromolecules*. 2003. Vol. 36, N 5. pp. 1446-1456
3. Yanlong Q., Bin C., Junting J. Ruthenium-catalyzed ring-opening metathesis polymerization of norbornene initiated by O_2 // *Acta Chimica Sinica*. 2000. Vol. 58, N 8. pp. 1050-1052

4. Muhlebach A., Der Schaaf P., Hafner A. Ruthenium Catalysts for Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) and Related Chemistry // NATO Science series book. 2002. Vol. 56. pp. 134-148
5. Rio I., Choi T-L., Grubbs R. Ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by a Ru(II)-vinylidene complex // Tetrahedron Letters. 1999. Vol. 40, N 7. pp. 1401-1404
6. Choi T-L, Grubbs R.. Controlled Living Ring-Opening-Metathesis Polymerization by a Fast-Initiating Ruthenium Catalyst // Angewandte Chemie International Edition. 2003. Vol. 42, N 15. pp. 1743-1746
7. Keitz B., Fedorov A., Grubbs R. Cis-Selective Ring-Opening Metathesis Polymerization with Ruthenium Catalysts // J. Amer. Chem. Soc. 2012. Vol. 134, N 4. pp. 2040-2043
8. Rosebrugh L., Marx V., Keitz B. Synthesis of Highly Cis, Syndiotactic Polymers via Ring-Opening Metathesis Polymerization Using Ruthenium Metathesis Catalysts // Journal of the American Chemical Society. 2013. Vol. 135, N 27. pp. 10032-10035
9. Glander S., Frenzel U., Nuyken O. Synthesis of polymers with a controlled molecular weight via ring-opening metathesis polymerization (ROMP) with a ruthenium-based catalyst // Designed Monomers and Polymers. 2000. Vol. 2, N 1. pp. 69-77
10. Vargas J., Santiago A.A., Gavino R. Synthesis and ring-opening metathesis polymerization of new N-fluorophenylnorbornene dicarboximide in the presence of 2nd generation ruthenium catalysts // Express Polymer Letters. 2007. Vol. 1, N 5. pp. 274-282
11. Santiago A., Vargas J., Jorge A. Synthesis of New Polymer Ionomers via Ring-Opening Metathesis Polymerization // Open Journal of Organic Polymer Materials. 2014. Vol. 4, N 4. pp. 44011-44023
12. Karabulut S., Ozgun B., Imamoglu Y. Ruthenium-initiated Ring Opening Metathesis Polymerization of O-containing Norbornene Derivatives // Hacettepe Journal of Biology and Chemistry. 2012. Vol. 40, N 1. pp. 75-84
13. Oliveira D., Cruz R., Martins M. In situ-generated arene-ruthenium catalysts bearing cycloalkylamines for the ring-opening metathesis polymerization of norbornene // Catalysis Today. 2021. Vol. 381, N 1. pp. 34-41
14. Martinez A., Zarate-Saldana D., Vargas J. Unsaturated Copolyesters from Macrolactone/Norbornene: Toward Reaction Kinetics of Metathesis Copolymerization Using Ruthenium Carbene Catalysts // Inter. J. Molec. Sciences. 2022. Vol. 23, N 9. pp. 4521-4527
15. Wolf W., Lin T-P., Grubbs R. Examining the Effects of Monomer and Catalyst Structure on the Mechanism of Ruthenium-Catalyzed Ring-Opening Metathesis Polymerization // J. Amer. Chem. Soc. 2019. Vol. 141, N 44. pp. 17796-17808
16. Amoroso D., Fogg D. Ring-Opening Metathesis Polymerization via Ruthenium Complexes of Chelating Diphosphines // Macromolecules. 2000. Vol. 33, N 8. pp. 2815-2818
17. Pragliola S., Botta A., Troiano R. Synthesis and Ring-Opening Metathesis Polymerization of a New Norbornene Dicarboximide with a Pendant Carbazole Moiety // International Journal of Polymeric Science. 2019. Vol. 7, N 1. pp. 1-10
18. Sherstobitov A, Kiselev S., Lyapkov A.. Synthesis and characterization of a novel latent ring-opening metathesis polymerization catalyst // Tetrahedron Letters. 2021. Vol. 84, N 9. pp. 153451-153458
19. Yasir M., Peng L., Tennie I. Catalytic living ring-opening metathesis polymerization with Grubbs' second- and third-generation catalysts // Nature Chemistry. 2019. Vol. 11. pp. 488-494
20. Tanielian C., Kiennamann A., Osparpuen T. Influence de différents catalyseurs à base d'éléments de transition du groupe VIII sur la polymérisation du norbornène // Canadian Journal of Chemistry. 2011. Vol. 57, N 15. pp. 2022-2027.

Информация об авторе

О.Б. Абдиев – главный научный сотрудник, доктор химических наук.

Information about the author

О.В. Abdiyev – chief researcher, doctor of chemical Sciences.

Дурна Бабек гызы Агамалиева¹, Бабаева Вафа Гидаят гызы²

^{1,2}Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук
Азербайджана, Баку, Азербайджан, *durna.agamaliyeva@mail.ru*

¹*durna.agamaliyeva@mail.ru*

²*nuraybabayeva@mail.ru*

*Автор, ответственный за переписку: Агамалиева Дурна Бабек гызы,
durna.agamaliyeva@mail.ru*

ИМИДАЗОЛИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Аннотация. Показаны результаты исследований в области применения имидазолинов и комплексов на их основе в качестве ингибиторов коррозии. Сообщаются основные направления их использования в разработке новых типов ингибиторов коррозии

Ключевые слова: имидазолины, ингибиторы коррозии, имидазолиновые комплексы

Durna B. gizi Agamaliyeva¹, Vafa G. gizi Babayeva²

^{1,2} Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Baku, Azerbaijan

¹*durna.agamaliyeva@mail.ru*

²*nuraybabayeva@mail.ru*

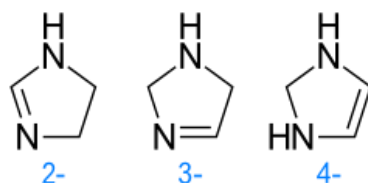
*Corresponding author: Agamaliyeva Durna Babek
durna.agamaliyeva@mail.ru*

IMIDAZOLINES AND THEIR COMPLEXES ASCORROSION INHIBITORS

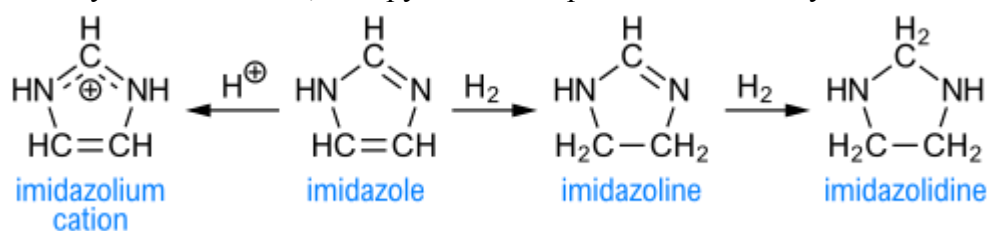
Abstract. The results of studies in the field of application of imidazolines and complexes based on them as corrosion inhibitors are shown. The main directions of their use in the development of new types of corrosion inhibitors are reported.

Keywords: imidazolines, corrosion inhibitors, imidazoline complexes

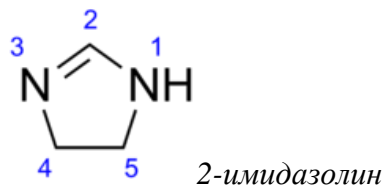
Имидазолины представляют собой класс гетероциклических соединений. Известны три изомера: 2-имидазолины, 3-имидазолины и 4-имидазолины. 2- и 3-имидазолины содержат иминный центр, тогда как 4-имидазолины содержат алкеновую группу.



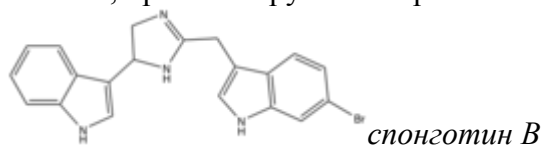
Они формально являются производными имидазола и могут быть получены из последнего путем восстановления одной из двух двойных связей. Между производными имидазолов существует взаимосвязь, которую можно представить в следующем виде:



2-имидазолины (4,5-дигидро-1Н-имидазолы) представляют собой один из основных изомеров имидазолина с формулой $C_3H_6N_2$. 2-имидазолины являются наиболее распространенными имидазолинами на рынке, поскольку его циклическая структура присутствует в некоторых натуральных продуктах и фармацевтических препаратах. Они также были исследованы в контексте органического синтеза, координационной химии и гомогенного катализа.



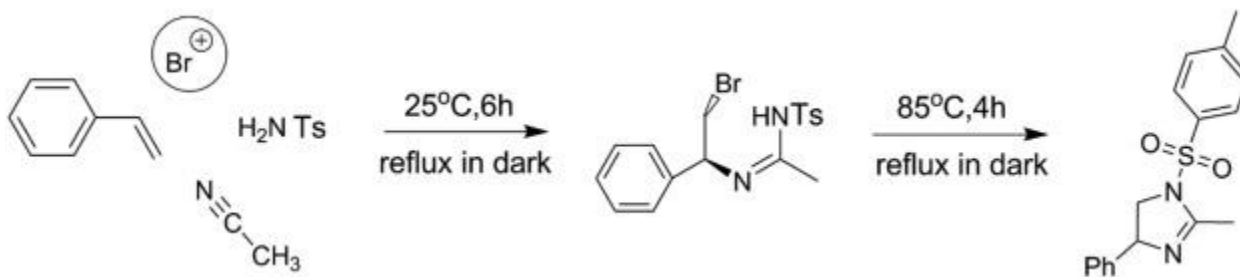
Природные молекулы топсентина D и спонготина B были обнаружены в нескольких морских губках. Эти метаболиты привлекли значительное внимание из-за их мощных свойств, таких как противоопухолевое, противовирусное и противовоспалительное действие.



Имидазолины находят самое широкое применение в качестве ингибиторов коррозии, поверхностно-активных веществ, а также в синтезе лекарственных препаратов. Однако, наиболее широкое применение имидазолины нашли в качестве ингибиторов коррозии. Так, в работе [1] изучено ингибирование коррозии имидазолином на поверхности углеродистой стали X65 в кислородной среде методами электрохимического измерения и ВБЭ. Кроме того, микроскоп использовался для наблюдения за коррозионной морфологией образцов. Результаты показывают, что потенциал электрода немного увеличился после добавления в раствор 200 частей на миллион имидазолина в кислородсодержащей среде. Имидазолин может ингибировать коррозию на поверхности углеродистой стали, главным образом ограничивая анодную реакцию. Однако, авторы работы показывают, что имидазолин может вызвать серьезную локальную коррозию на поверхности углеродистой стали X65.

Синтезирован имидазолиновый четвертичный ингибитор коррозии, подходящий для нефтепромыслов [2]. В эксперименте использовали олеиновую кислоту, диэтилентриамин и четвертичные аммониевые реагенты. Диметилбензол использовали в качестве водоносителя. В условиях эксперимента степень ингибирования синтезированного ингибитора коррозии в соляной кислоте может достигать 99,113 %. Инфракрасный спектрометр использовали для промежуточных соединений имидазолинового ингибитора коррозии и четвертичного аммония, и были охарактеризованы структуры. Исследовали комплекс с сульфитом натрия, йодидом калия, лаурилсульфатом натрия, пироантимонатом калия, глицерином, ОП-10, пропаргильевым спиртом, изопропиловым спиртом и тиомочевинной. Были выбраны лучшие смеси с хорошим синергизмом, и были получены лучшие соотношения.

В работе [3] новое производное имидазолина, 2-метил-4-фенил-1-тозил-4,5-дигидро-1Н-имидазол (ИМ), было получено и исследовано в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали P110 в 1,0 М растворе HCl путем измерения потери массы, а также методами потенциодинамической поляризации и спектроскопией электрохимического импеданса (ЭИС). Эффективность ингибирования увеличивалась с увеличением концентрации ингибитора ИМ. Результаты испытаний и данные подгонки показали, что ИМ ведет себя как ингибитор смешанного типа и подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Для исследования поверхности образцов из углеродистой стали была проведена сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), которая показала высокую степень защиты от агрессивного раствора. Наконец, дополнительно обсуждался механизм ингибирования ИМ на поверхности металла. Синтез нового имидазолинового производного осуществлен по схеме:



Имидазолиновые поверхностно-активные вещества типа Gemini были синтезированы из ряда насыщенных жирных кислот [4]. Методы электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), поляризационной кривой и квантовой химии были использованы для изучения ингибирования коррозии поверхностно-активными веществами Gemini имидазолин для углеродистой стали X70 в растворе NaCl. Результаты показывают, что такой тип поверхностно-активных веществ оказывает превосходное ингибирующее действие на углеродистую сталь X70 в растворе NaCl и что ограниченная эффективность имидазолина Gemini в щелочном растворе лучше, чем в нейтральном растворе. Показано, что чем короче длина углеродной цепи, тем выше эффективность подавления. С другой стороны, чем выше концентрация имидазолинового поверхностно-активного вещества Gemini, тем лучше ингибирующий эффект.

Сообщается [5], что комплекс тиоуреидоолеиновая кислота-имидазолин (ТАИ) широко используется в нефтегазовой промышленности в качестве эффективного антикоррозионного средства для защиты трубопроводов из углеродистой стали от коррозии CO₂. Однако эффективность ингибирования значительно снижается, когда газообразный H₂S сосуществует с CO₂. В этом исследовании имидазолин был модифицирован реакцией с формальдегидом и пропиловым спиртом с образованием модифицированного имидазолина (МТАИ). Эффективность ингибирования оценивали по динамической потере веса, потенциодинамической поляризации, контактному измерению угла и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также, опираясь на квантово-химические расчеты. Динамические коррозионные испытания и измерения поляризации показывают, что эффективность ингибирования МТАИ значительно выше, чем у ТАИ в среде CO₂/H₂S. Контактные угловые измерения показывают, что ингибиторная пленка МТАИ более гидрофобна, чем пленка ТАИ. Квантово-химические расчеты показывают, что МТАИ имеет два адсорбционных центра, что делает адсорбцию более стабильной и, следовательно, ингибирование более эффективным.

В работе [6] был представлен недавно разработанный имидазолиновый ингибитор. Его ингибирующее действие на мягкую сталь исследовали путем измерения потери веса с различной дозой добавки, временем погружения, температурой агрессивной среды и концентрацией раствора HCl. Результаты показали, что этот имидазолиновый ингибитор подходит для мягкой стали, которая обычно используется в оборудовании нефтехимических заводов в кислых средах, и имеет превосходный ингибирующий эффект при концентрации 100 мкг/г, времени погружения 6 часов и концентрации 0,0001 М раствора HCl при 50°C.

Отмечается, что углекислотная (CO₂) коррозия является одной из наиболее серьезных форм коррозии в системах добычи и транспортировки нефти и газа [7]. Ингибиторы коррозии широко используются для уменьшения вредного воздействия процесса коррозии. Для этой цели применяют различные типы ингибиторов коррозии. Наиболее распространены ингибиторы на основе имидазолина (ИМ) благодаря их хорошим адсорбционным характеристикам и пленкообразующей способности. Несмотря на их широкое использование, механизм их ингибирования до конца не изучен. В этой статье освещается механизм ингибирования ИМ, а также факторы, которые способствуют его механизму ингибирования.

Экспериментально и теоретически исследовано ингибирующее коррозию действие и синергетический механизм новых производных имидазолина (SMIF) и бензимидазола (BMZ) в 3,5% масс. растворе, моделирующем бетон [8]. Комплексные ингибиторы обладают

наибольшей эффективностью ингибирования, когда концентрация SMIF составляет 0,1 г/л, а BMZ составляет 0,9 г/л, эффективность ингибирования коррозии по потере веса, электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризационной кривой (Тафель) составила 88,81%, 86,27% и 90,22% соответственно. Результаты электрохимического анализа показали, что механизм ингибирования коррозии ингибиторами в коррозионном растворе заключался в основном в образовании защитной пленки на поверхности углеродистой стали. FT-IR, энергодисперсионная спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия доказали существование защитной пленки. Молекулярная динамика доказала, что молекулы композитного ингибитора могут быть стабильными на поверхности углеродистой стали, и когда состав комплексного ингибитора составлял 0,1 г/л SMIF и 0,9 г/л BMZ, стабильная адсорбционная морфология была самой высокой. Эта работа подтвердила, что ингибиторы SMIF и BMZ обладают хорошим синергетическим эффектом, значительно повышая эффективность ингибирования и снижая стоимость ингибирования коррозии, и имеют определенное руководящее значение для синергетического ингибирования.

Ингибиторы коррозии широко используются для контроля коррозии в кислых средах в нефтяной и газовой промышленности. Поэтому необходимо разрабатывать более эффективные и безопасные для окружающей среды ингибиторы коррозии. В работе [9] исследуется новый гемини-мидазолиновый ингибитор коррозии, в котором две углеводородные цепи и две головные группы связаны жестким спейсером. Геминимидазолин был синтезирован реакцией олеиновой кислоты с триэтилететрамином в мольном соотношении 2:1. Продукт охарактеризован методами ИК-спектроскопии, хроматографии и масс-спектроскопии. Действие геминимидазолина на ингибирование CO_2 коррозию оценивали по сопротивлению линейной поляризации при тестировании в барботажном стакане. Испытание с вращающимся колесом проводили для оценки стойкости пленки испытуемых ингибиторов. Результаты показали, что ингибирование коррозии геминимидазолином было более эффективным при более низкой концентрации, чем у обычного имидазолина. Геминимидазолин, смешанный с жирной кислотой, также показал лучшую стойкость пленки, чем обычный имидазолин. Склонность геминимидазолина к эмульсии была меньше, чем у обычного имидазолина. Изучен механизм действия высокоэффективного геминимидазолина. Было показано, что геминимидазолин обладает гораздо более высокой поверхностной активностью, чем обычный имидазолин. Критическая концентрация мицеллообразования в несколько раз ниже, чем у обычного имидазолина.

Производные имидазолина обладают антикоррозионным действием на такие металлы, как углеродистая сталь, и широко используются в корродированных кислотой трубопроводах для транспортировки нефти и природного газа [10]. В этой статье был разработан и синтезирован новый ингибитор на основе имидазолина. Ингибитор коррозии обладает отличным эффектом ингибирования коррозии в среде $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$. При дозировке всего 50 мг/л эффективность ингибирования коррозии может достигать 94 %. Наблюдение СЭМ показывает, что после добавления ингибитора коррозии на поверхности образца было обнаружено меньше ямок и продуктов коррозии. Адсорбционные характеристики производных имидазолина на поверхности Fe (III) рассчитывали методом молекулярной динамики. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что производные имидазолина обладают большей адсорбцией на воде, чем Fe (III), так что ингибитор коррозии сначала будет адсорбироваться на поверхности железа, чтобы играть роль в ингибировании коррозии. молекулы ингибитора распределяются вокруг фенильной группы, тем самым образуя более устойчивую адсорбционную пленку на поверхности металла.

Существует высокий спрос на эффективные и экологически безопасные ингибиторы коррозии для промышленного применения [11]. В попытке получить безвредный и эффективный ингибитор коррозии для кислотной обработки было использовано производное имидазолина – N-(2-(2-тридецил-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил)этил)тетрадеканамид (NTETD), который синтезируется из миристиновой кислоты и диэтиленамина.

Характеристика вновь синтезированного соединения была выполнена с использованием ^1H ЯМР, FTIR и метода элементного анализа. NTETD исследовали в качестве ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали в 15%-ном растворе HCl методами потери массы, спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС), потенциодинамической поляризации (ПДП), линейной поляризации (ЛПР), сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (EDAX), методы атомно-силовой спектроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Установлено, что оптимальная концентрация NTETD составляет 300 мг/л. При такой концентрации достигается эффективность ингибирования выше 93%. Результаты PDP показывают, что NTETD действует как ингибитор коррозии смешанного типа, но оказывает основное влияние на полуреакции катодной коррозии. Рассчитанное значение константы адсорбционно-десорбционного равновесия ($1,015 \times 10^3$) показывает сильную связь между молекулами NTETD и стальной поверхностью. Результаты EDAX, FTIR и XPS подтверждают адсорбцию молекул NTETD на поверхности стали. Результаты SEM и AFM согласуются с экспериментальными данными о том, что NTETD эффективен для снижения коррозии стали в 15% растворе HCl. Был предложен возможный механизм ингибирования коррозии с помощью NTETD.

Спрос на экологически чистый и эффективный ингибитор коррозии в последнее время был посвящен защите от коррозии в промышленности по защите металлов. Для достижения этой цели новое соединение имидазолина с силановой функциональной группой (DAMO Imidazoline) было успешно синтезировано из метилолеата и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилана (DAMO). Он будет использоваться в рецептурах алкидных красок для повышения ингибирования коррозии. Успех синтеза этого соединения был достигнут с использованием ИК-преобразования Фурье (FT-IR). Результат синтеза имидазолина DAMO показал несколько пиков с длиной волны $2921,25 \text{ см}^{-1}$ и $2851,78 \text{ см}^{-1}$ для асимметричного и симметричного валентного колебания метилена, $1647,81 \text{ см}^{-1}$ для амидной C=O прочной связи, $1462,67 \text{ см}^{-1}$ для NH. связывает участок имидазолинового кольца, для асимметричного растяжения колебаний Si-O-Si при $1111,46\text{-}1250,32 \text{ см}^{-1}$ и $583,35\text{-}720,84 \text{ см}^{-1}$ связи Si-OC. DAMO-имидазолин оценивали по методу Тафеля в качестве ингибитора коррозии низкоуглеродистой стали при 5 % концентрации NaCl, в различных концентрациях от 0,08 до 0,44 мас.%. Результат показал, что ингибитор имел превосходную ингибирующую эффективность при концентрации 0,28 мас.%.

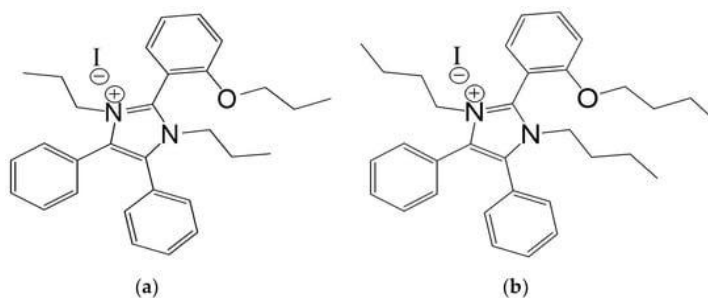
Спектроскопические методы, т.е. инфракрасное преобразование Фурье (FT-IR), ядерно-магнитное исследование углерода-13 (^{13}C ЯМР) и ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, использовались для исследования фактического химического состава ингибиторов коррозии на нефтяных месторождениях. Для этих исследований использовались составы ингибиторов, состоящие из амида или имидазолина, прореагировавшего с димер-тримерной кислотой, наряду с этоксилированным поверхностно-активным веществом и ароматическим растворителем. Спектры ^{13}C ЯМР и FT-IR этих ингибиторов, а также спектры чистых имидазолинов показали, что имидазолиновая функциональная группа достаточно быстро гидролизуеться до амидной формы. Например, в исследованиях FT-IR интенсивность функциональной группы имина уменьшалась в зависимости от времени. С этим совпало увеличение интенсивности колебательных резонансов, приписываемых амидной функциональности. Относительное молярное отношение имидазолина к амиду в ингибиторе коррозии можно рассчитать с помощью УФ-спектроскопии. В течение 20-дневного интервала после синтеза ингибитора это отношение уменьшилось более чем в 20 раз. Эти результаты, а также обсуждение их экономического влияния на состав ингибиторов коррозии на нефтяных месторождениях представлены в работе [13].

Добыча нефти и газа во все более агрессивных геологических средах требует разработки соответствующих стратегий снижения коррозии, включая выбор ингибиторов коррозии с соответствующими характеристиками [14]. В этом исследовании эффективность

ингибирования ингибитора имидазолинового типа жирной кислоты таллового масла диэтиленetriамин (DETA/TOFA имидазолин) против коррозии CO₂ углеродистой стали API 5L X65 изучалась при двух температурах: 120°C и 150°C. Измерения коррозии проводились в насыщенном CO₂ электролите с 1 мас.% NaCl с помощью электрохимического измерения в стандартном автоклаве и в специально созданной двухавтоклавной системе. Была разработана и принята двухавтоклавная конструкция для подачи нагретого деоксигенированного водного электролита в автоклав, содержащий рабочий электрод, что ограничивает воздействие на образец кислорода и устраняет длительное время перехода, связанное с нагревом/охлаждением раствора. При 120°C установка с двумя автоклавами позволила успешно определить истинное поведение ингибитора коррозии, предотвратив образование слоев продуктов коррозии. При этой температуре ингибитор имидазолинового типа адсорбировался на поверхности стали с эффективностью ингибирования 61%. При 150°C присутствие ингибитора не влияло на коррозионный профиль независимо от используемой автоклавной системы. Поверхности образцов, извлеченных из экспериментов, были охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) и рентгеновской дифракции (РД). При 150°C скорее быстрое образование Fe₃O₄, чем действие ингибитора, по-видимому, контролировало коррозионное поведение. Однако присутствие ингибитора имидазолинового типа препятствовало образованию слоев продуктов коррозии.

Ингибирующее коррозию действие алкалоидного экстракта, входящего в состав растения *Trichodesma indicum* (Linn) R. Br. семейства *Boraginaceae* изучали и сравнивали с таковой имидазольных соединений (имидазол, бензимидазол) на стали С38 в 1 М растворе HCl методом потери массы при различных температурах [15]. Исследование показало, что алкалоидная часть растительного экстракта действует как лучший ингибитор по сравнению с выбранными органическими ингибиторами. Максимальная ингибирующая эффективность экстракта *Trichodesma indicum* R. Br. составляет 94,5% при концентрации 75 мг/л при 30°C.

В работе [16] в качестве ингибиторов коррозии исследовались новые ионные жидкости на основе производных имидазола. Эти новые ионные жидкости (ИЖ) представляют собой 1,3-дипропил-2-(2-пропоксифенил)-4,5-дифенилимидазолиодид (ИЖа) и 1,3-дибутил-2-(2-бутоксифенил)-4,5-йодид дифенилимидазола (ИЖб). Эффекты ингибирования коррозии двух новых ИЖ наблюдались на углеродистой стали в солоноватой водной среде (1% раствор NaCl). Образцы из углеродистой стали подвергались воздействию 1%-го раствора NaCl с различными концентрациями ИЖ. Эффекты ингибирования коррозии тестировались методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) и методом Тафеля при различных температурах в диапазоне от 25°C до 55°C. Результаты показали, что ИЖ обладают потенциалом в качестве ингибиторов коррозии, а также были определены механизмы адсорбции ИЖа и ИЖб на поверхностях из углеродистой стали, которая следовала модели изотермы адсорбции Ленгмюра. Приобретение значений ΔG_{ads} Иа и Иб составило -35,04 и -34,04 кДж/моль соответственно. Термодинамические данные ИЖ показывают, что на поверхности углеродистой стали происходила полухимическая и/или физическая адсорбция.



Показано [17], что олеиновый имидазолин является одним из азотсодержащих гетероциклических соединений, которое широко используется в качестве коммерческого ингибитора коррозии, особенно для сведения к минимуму процесса коррозии, вызванной

двуокисью углерода, при разработке месторождений нефти. В настоящей работе некоторые производные имидазолина были синтезированы с использованием как традиционных методов, так и методов органического синтеза с использованием микроволн (MAOS) для определения их свойств ингибирования коррозии на поверхности углеродистой стали. Метод MAOS более эффективен при синтезе этих соединений, чем традиционный метод, в отношении более высоких химических выходов продуктов (от 91% до 94%) и более короткого времени реакции (от 7 до 10 минут). Характеристика ингибирующей активности синтезированных продуктов по отношению к углеродистой стали в 1%-ном растворе NaCl определялась методом Тафеля. Ингибиторная активность соединений ((Z)-2-(2-(гептадек-8-енил)-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этанамин), ((Z)-2-(2-(гептадек-8-енил)-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этанол) и (2-(2-гептадецил-4,5-дигидроимидазол-1-ил)этанамин) при концентрации 8 частей на миллион в 1% растворе NaCl составляют соответственно 32,18%, 39,59% и 12,73%. Гептадек-8-енильный и гидроксипропиловый заместители в положениях C(2) и N(1) имидазолинового кольца, соответственно, обеспечивают наиболее эффективное ингибирование коррозии по отношению к углеродистой стали по сравнению с присутствием других заместителей. Увеличение концентрации этих соединений в 1%-ном растворе NaCl приводит к улучшению их антикоррозионной активности. На основании анализа значения свободной энергии адсорбции Гиббса этих соединений составили -32,97, -34,34 и -31,27 кДж/моль соответственно.

В работе [18] смесь синтетических нефтяных кислот (СНК) и оксикислот (ОСНК) синтезирована на основе нафтеново-парафиновых углеводородов, выделенных из 217-349°C фракций азербайджанских нефтей в присутствии солей природных нефтяных кислот (ПНК). Кислотное число полученной смеси кислот составило 165 мгКОН/г, выход 40%. Синтезированы производные имидазолина на основе полученной смеси и полиэтиленполиамины (ПЭПА) и получены их комплексы с CH_3COOH и HCOOH . Ингибирующее действие этих комплексов на коррозию стали в 1% растворе NaCl, насыщенном CO_2 изучали при 50°C. Результаты показали, что все соединения являются хорошими ингибиторами, а эффективность ингибирования в присутствии производных имидазолина на основе исходной смеси кислот составила 93% и 97% при 25 и 50 ppm соответственно. Изучение параметров активации предполагает хемосорбцию для всех ингибиторов. Полученные значения свободной энергии Гиббса показывают, что соединения самопроизвольно адсорбируются на поверхности металла путем хемосорбции. Изображение поверхности стали свидетельствовало о том, что образовавшаяся защитная пленка на поверхности электрода устойчива. Адсорбция исследуемых соединений на поверхности стали протекает по изотерме адсорбции Ленгмюра.

Имидазолиновая четвертичная аммониевая соль (ИМ) была синтезирована в работе [19] из кукурузного масла, 2-(аминоэтиламино)этанола и бензилхлорида. Затем его модифицировали мочевиной и тиомочевиной с получением ИМ-О и ИМ-S соответственно. Продукты анализировали с помощью ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Эффективность ингибирования коррозии ИМ-О и ИМ-S оценивали путем измерения потери веса стали А3 в соляной кислоте. Проведены сравнительные исследования концентраций ингибитора коррозии, концентраций соляной кислоты, температуры травления, времени травления и концентраций ионов Fe^{3+} . Результаты показывают, что эти два соединения являются хорошими ингибиторами для стали А3, а ИМ-О обладает более сильной способностью ингибировать коррозию, чем ИМ-S.

Синтезированы четыре вида имидазолиновых ингибиторов с различной гидрофильной группой, т.е. карбоксимертилимидазолин (СМИ-11), гидроксипропилимидазолин (НПИ-11), аминоэтилимидазолин (АПИ-11) и имидазолин (ИМ-11), которые были охарактеризованы ИК- и УФ спектроскопией [20]. Эффективность ингибирования этими имидазолиновыми ингибиторами коррозии CO_2 для стали N80 в 3% растворе NaCl была исследована с помощью сопротивления линейной поляризации, кривой поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса. Для изучения взаимосвязи между молекулярной структурой

и ингибирующими свойствами этих имидазолиновых ингибиторов также применялись квантово-химические расчеты. Результаты показали, что присутствие гидрофильной группы благотворно влияет на свойства ингибирования коррозии этих имидазолиновых ингибиторов, а эффективность ингибирования следует в следующем порядке: СМІ-11>НЕІ-11>АЕІ-11>ІМ-11. Рассчитанные квантово-химические параметры подтвердили, что чем ниже самая низкая незанятая и самая высокая заполненная энергетическая щель молекулярной орбитали, тем выше эффективность ингибирования. Теоретический расчет хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

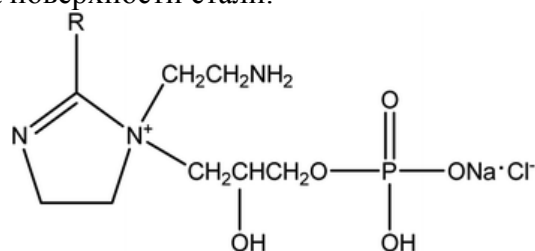
Стальные стержни, встроенные в железобетон, подвержены коррозии в средах с высоким содержанием хлоридов. Двухнаправленная электромиграционная реабилитация (ВИЕМ) — это новый метод повышения долговечности железобетона путем извлечения хлоридов из бетона и введения ингибитора на поверхность стального стержня под действием электрического поля. В процессе миграции вводилась более высокая ионизационная способность ингибитора с симметричной молекулярной структурой. Поэтому в этом исследовании [21] был использован новый ингибитор имидазолина из-за его большой ионизирующей способности. Исследовано влияние имидазолина и триэтилтетрамина на миграцию хлоридов, коррозионный потенциал и прочность бетона. Результаты исследования показали, что эффект электрохимической экстракции хлоридов не имел существенного значения на поверхности бетона, где эффективность экстракции хлоридов составляла более 70%, а вокруг места расположения стали она составляла более 90%. Было обнаружено, что имидазолиновый ингибитор эффективно облегчает миграцию хлоридов и уменьшает коррозию, в то же время он оказывает незначительное влияние на прочность бетона. потенциал бетона увеличился примерно на 200 мВ за счет подмешивания имидазолинового ингибитора.

Изучен качественный состав активных компонентов ингибитора коррозии CGW-85567. Установлено, что С18:2 и С18:1 имидазолины и соответствующие имидазолин-амиды являются основными компонентами [22]. Разработана методика ВЭЖХ/МС для их определения в водных растворах моноэтиленгликоля (МЭГ). Промышленное применение ингибитора показало, что раствор МЭГ сохраняет высокие концентрации ингибитора в течение длительного времени после прекращения его подачи в трубопроводы. Низкие значения коэффициента распределения (0,010-0,014) имидазолинов в системе «водный раствор МЭГ (концентрация МЭГ 62-85% об/мин) - газовый конденсат» позволили перейти от технологии непрерывной откачки ингибитора в защищаемые трубопроводы к технологии периодического дозирования. С учетом длительного времени циркуляции в системе и высоких температур в процессе регенерации МЭГ возможна деградация. Изучены продукты ингибитора: N,N-диметил-додеканамин-1 и N,N-диметил-тетрадеканамин-1 были идентифицированы как основные продукты разложения ингибитора коррозии CGW-85567.

Ингибиторное поведение производного имидазолина, а именно 2-ундецил-N-карбоксиметил-N-гидроксиэтилимидазолина (УНСІ) для углеродистой стали в 4 мас.% растворах лимонной кислоты было охарактеризовано методом потери массы и электрохимическими методами в сочетании с методом X-фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [23]. Ингибитор оказывает хорошее антикоррозионное действие на углеродистую сталь в 4 мас.% растворах лимонной кислоты. Эффективность ингибирования увеличивается с концентрацией УНСІ от 0 до 0,4 мас. %, но несколько снижается при 0,6 мас. % в противоположность при дальнейшем увеличении концентрации. Эффективность ингибирования снижается с повышением температуры от 20°C до 95°C и повышается с увеличением времени выдержки с 2 до 24 часов. Два пика, появившиеся в спектрах РФЭС, свидетельствуют об адсорбции ингибитора УНСІ на поверхности углеродистой стали.

Сообщается [24], что синтезированная четвертичная аммониевая соль имидазолинфосфата обладает низкой стабильностью и спонтанно и быстро гидролизуется до длинноцепочечного амида жирной кислоты (LFA). Было обнаружено, что гидролизат (LFA) является эффективным ингибитором коррозии стали Q235 под действием CO₂, что дает

максимальное значение выше 90% при концентрации 1000 мг/л. Ингибитор LFA действует как ингибитор анодного типа, и его механизм ингибирования представляет собой «эффект отрицательного катализа». Гетероатомы в ацильной, аминной и фосфатной группах в молекуле LFA являются активными центрами для связывания с атомами Fe с образованием хемосорбированной пленки на поверхности стали.



Оценивалась способность имидазолинового ингибитора обеспечивать защиту от коррозии углеродистой стали X65 в насыщенном CO₂ растворе хлорида натрия (NaCl) при 80°C. Эффективность ингибитора была исследована в отношении поведения как общей, так и локальной коррозии с использованием электрохимических измерений, сканирующей электронной микроскопии *ex-situ* (СЭМ) и бесконтактной профилометрии поверхности [25]. Авторы показывают, что оптимальная концентрация ингибитора, необходимая для сведения к минимуму общей коррозии, значительно ниже, чем необходимая для сведения к минимуму локальной коррозии. Это подчеркивает важность систематических топографических измерений после испытаний при выборе и оптимизации дозировки ингибитора.

Отмечается [26], что содержание полимеров в пластовой воде станции Туолиу составляет около 20 мг/л. Катионный ингибитор коррозии имидазолинового типа используется для борьбы с коррозией сточных вод. Ингибитор коррозии может реагировать с отрицательно заряженными материалами, такими как анионный полимер и взвешенное вещество, путем адсорбции и слияния с образованием сложных агрегатов, так что содержание взвешенных твердых частиц увеличивается, что приводит к высокому содержанию взвешенных твердых частиц в отводимых сточных водах. Поэтому был разработан новый тип неионогенного ингибитора коррозии и проведены полевые испытания. Результаты показывают, что неионогенный ингибитор коррозии может эффективно снижать содержание взвешенных твердых частиц в сточных водах, обеспечивая при этом скорость коррозии сточных вод.

Синтезировано новое соединение имидазолина, 1-(2-амидотиомочевинаэтил)-2-пентадецилимидазолин (IM-S). Эффективность ингибирования коррозии и адсорбционное поведение при коррозии низкоуглеродистой стали в присутствии H₂S и CO₂ сосуществования исследовали методом потери веса, поляризационной кривой, спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) и сканирующей электронной микроскопии (SEM). Результаты показали, что IM-S обладает отличными свойствами ингибирования коррозии, и подавляются как катодные, так и анодные процессы коррозии низкоуглеродистой стали. Максимальная эффективность ингибирования составила 92,74%. Обнаружено, что адсорбция IM-S на мягкой стали может быть описана уравнением изотермы Ленгмюра и относится к адсорбции смешанного типа, в которой преобладает хемосорбция. Связь между молекулярной структурой IM-S и эффективностью ингибирования была исследована с использованием квантово-химических расчетов [27].

В работе [28] сообщается, что коррозия часто возникает в трубопроводах нефтяной и газовой промышленности, что свидетельствует о снижении качества, что вредно для промышленности и окружающей среды. Для замедления скорости коррозии необходим ингибитор коррозии. Органические ингибиторы коррозии находят более широкое применение, чем неорганические, благодаря своей эффективности и нетоксичности. Одним из наиболее широко используемых органических ингибиторов коррозии являются имидазолины. В этом исследовании имидазолин-стеариновая кислота была успешно синтезирована из триэтилететрамина (ТЭТА) с различной степенью чистоты и стеариновой

кислоты (СК) с использованием микроволнового излучения мощностью 800 Вт при 200°C в течение 9 мин. Затем полученные продукты разделяли методом экстракции растворителем и идентифицировали с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ). Кроме того, продукты также были охарактеризованы с использованием спектральных данных FTIR и UV-Vis. Способность ингибировать коррозию углеродистой стали в 1 % растворе NaCl оценивали для определения эффективности ингибирования (%IE). % IE при 500 ppm имидазолин-стеариновой кислоты из SA pro (чистого), технического и коммерческого образцов составляли 84,43 %, 75,42 % и 84,41 % соответственно. Анализ имидазолин-стеариновой кислоты из SA pro показал аналогичную ингибирующую коррозию активность по сравнению с коммерческим продуктом. Таким образом, имидазолин-стеариновая кислота технической чистоты SA продемонстрировала перспективность ингибитора коррозии за счет использования экономичной жирной кислоты.

Кривые потенциальной энергии адсорбции соединений имидазолина и атома Zn были рассчитаны методом квантовой химии [29]. Были изучены энергия адсорбции, кольцо имидазолина, длина координационной связи между атомом азота и атомом Zn, энергия взаимодействия двух атомов и число перекрывающихся заселенностей. Результаты показывают, что введение активных групп или замещенных ароматических соединений в имидазолиновое кольцо может увеличить силу химической адсорбции между N и Zn. Результаты расчетов могут стать полезной теоретической основой для разработки ингибиторов коррозии с лучшими характеристиками.

Эффективность ингибирования двух имидазолиновых ингибиторов, 1-(2-тиомочевины)-2-алкилимидазолина (ТАИ) и хлорид-1-(2,3-дигидроксипропил)-1-(2-тиомочевины)-2-алкилимидазолина фосфат натрия (ТАИР) для стали Q235 в соленой воде, насыщенной CO₂, был изучен с использованием моделирования молекулярной динамики и расчетов квантовой химии [30]. Выводы были подтверждены экспериментально с помощью анализа потери веса, поляризационных кривых, спектроскопии электрохимического импеданса (ЭИС) и методов анализа поверхности. Теоретические результаты предполагают, что имидазолиновое кольцо и гетероатомы являются активным центром, а адсорбционная стабильность постепенно ослабевает в порядке ТАИР, ТАИ. Экспериментальные результаты показывают, что два ингибитора действуют как ингибиторы смешанного типа и могут ингибировать коррозию Q235 в растворе соленой воды, насыщенном CO₂.

В работе [31] показано, что эффективность ингибирования коррозии H₂S и CO₂ тремя ингибиторами коррозии, включая 1-(2-амидотиомочевинуэтил)-2-пентадецилимидазолин (А), 1-(2-метилтиомочевинуэтил)-2-пентадецил-имидазолин (В) и 1-(2-фенилтиомочевинаэтил)-2-пентадецилимидазолин (С) были теоретически изучены с использованием расчетов квантовой химии и моделирования молекулярной динамики. Сделанные выводы были экспериментально проверены методами потери массы и электрохимических поляризационных кривых. Теоретические результаты показали, что все три молекулы проявляют высокую реакционную активность. Центры реакционной активности в основном сосредоточены в имидазольном кольце и гетероатомах. Цикл имидазола и гетероатомы полярной группы гидрофильной цепи преимущественно адсорбируются при взаимодействии ингибиторов с поверхностью металла, и адсорбционная устойчивость постепенно ослабевает в порядке С, А, В. Экспериментальные результаты кривых потери веса и электрохимической поляризации показали, что три ингибитора обладают превосходными характеристиками ингибирования коррозии в среде, вызывающей коррозию H₂S и CO₂, вплоть до коррозии стали Q235, а самая высокая эффективность ингибирования составляет более 87%. С помощью теоретических результатов было установлено, что порядок эффективности трех ингибиторов следующий: С > А > В, что хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

Исследовано ингибирующее действие имидазолина на основе олеиновой кислоты (ОИМ) и меркаптоэтанола (МЕ) на коррозию углеродистой стали в насыщенном углекислым

газом 3,5% растворе хлорида натрия методом потери веса, электрохимическими методами и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ). Результаты показывают, что по сравнению с индивидуальным добавлением ОИМ или МЕ улучшается коррозионная стойкость. Эффект ингибирования может быть получен при добавлении смеси ОИМ-МЕ. Смесь ОИМ-МЕ может ингибировать как анодные, так и катодные реакции, что значительно снижает коррозию углеродистой стали. Морфологический анализ также подтверждает отличный ингибирующий эффект смеси ОИМ-МЕ. Таким образом, можно сделать вывод, что существует заметный синергетический ингибирующий эффект между ОИМ и МЕ, и оптимальное молярное соотношение ОИМ и МЭ составляет 1:3 [32].

В патенте [33] предложены композиции и способы ингибирования коррозии поверхности меди с использованием бисимидазолинового соединения, имеющего ароматическую группу, такую как арилбисимидазолин. Бисимидазолиновый ингибитор коррозии может обеспечить одно или несколько преимуществ при использовании, таких как синергетическое действие в водной и кислой средах при низких активных дозировках, устойчивость к разложению или разложению в присутствии агрессивных реагентов, легкость диспергирования в водной системе и улучшенные свойства. термическая стабильность по сравнению с обычными ингибиторами на основе триазола. В описании также представлены способы синтеза бисимидазолиновых соединений.

Аммониевую соль бисимидазолина синтезировали из олеиновой кислоты с полиэтиленполиамином с последующим взаимодействием с уксусной кислотой при мольном соотношении 1:1 [34]. Антикоррозионное действие полученной комплексной соли изучено на низкоуглеродистой стали марки С1018 в солевом растворе, насыщенном CO_2 . Установлено, что аммониевая соль имидазолина ингибирует углекислотную коррозию низкоуглеродистой стали марки С1018 эффективно. Ингибитор относится к ингибиторам коррозии смешанного действия, т.е. снижается скорость как катодной, так и анодной реакции. Адсорбция бисимидазолинового соединения на поверхности мягкой стали подчиняется изотермическому уравнению Ленгмюра и относится к химической адсорбции. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) анализирует состояние корродированной поверхности защищаемых электродов из стали С1018. На основании всех этих результатов предложен механизм ингибирования.

Характеристики (1-(2-гидроксиэтил)-2(гептадек-8-енил)имидазолина и 1-(2-аминоэтил)-2(гептадек-8-енил)-бис-имидазолинов изучены методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и сопротивления линейной поляризации (LPR) в работе [35]. Вращающийся цилиндрический электрод (ВЦЭ) использовался для моделирования турбулентных условий в 3 мас. % растворе NaCl , насыщенным CO_2 при 80°C , pH 4. ЭИС помогли в характеристике пленки ингибитора при различных концентрациях и соответствующих условиях. Было обнаружено, что 1-(2-аминоэтил)-2(гептадек-8-енил)бисимидазолин образует более компактный слой ингибитора и, следовательно, защита от коррозии была усилена. Молекулярная структура этого ингибитора позволяет использовать его в более низкой концентрации (10 частей на миллион) без потери эффективности.

Эффективность ингибирования коррозии имидазолином (ИМ) в растворе трихлоруксусной кислоты (Cl_3CCOOH) на холоднокатаном стальном листе изучали с помощью метода потери массы, измерения кривой потенциальной поляризации и спектроскопии электрохимического импеданса (EIS), а также SEM и AFM [36]. Гидрофильность/гидрофобность стали после погружения в раствор, содержащий ИМ, оценивали путем измерения краевого угла. В то время как режим адсорбции ИМ на поверхности стали и влияние протонирования на адсорбционное поведение молекул ИЭ исследуются методами квантовой химии. Результаты показывают, что ИМ может эффективно замедлять коррозию холоднокатаной стали в растворе 0,10 моль/л Cl_3CCOOH , а эффективность ингибирования коррозии превышает 95% в растворе с 500 мг/л ИМ при 20°C . Адсорбция Cl_3CCOOH на поверхности стали представляет собой смешанную адсорбцию по

изотерме адсорбции Ленгмюра. Спектр Найквиста стали в растворе 0,10 моль/л Cl_3CCOON без и с добавлением ИМ состоит из емкостной реактивной дуги в области высоких частот и индуктивной дуги в области низких частот. Однако после добавления ИМ сопротивление переносу заряда, сопротивление индуктора и значение индуктивности значительно увеличиваются, в то время как степень коррозии стали резко падает. Результат испытания на контактный угол показал, что после добавления ИМ гидрофобность поверхности стали увеличилась. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что ИМ можно легко протонировать с образованием р-ИМ, при этом ослабляя его способность как донора электронов, тогда как усиливая его как акцептор электронов.

Адсорбционное поведение пяти имидазолиновых ингибиторов коррозии с различной длиной алкильной цепи на поверхности Fe(001) было исследовано методом молекулярно-динамического моделирования, а также был подробно обсужден механизм ингибирования [37]. Результаты показывают, что головная группа молекулы имидазолина присоединена к поверхности металла, а алкильная цепь отклоняется от поверхности металла. Стабильное поглощение молекулы ингибитора коррозии достигается за счет самоискажения. Кроме того, комбинация ингибитора коррозии и металлической поверхности упрочняется с удлинением алкильной цепи, а также увеличивается плотность монослоя ингибитора коррозии. В результате образующийся плотный монослой ингибитора коррозии эффективно сдерживает диффузию агрессивных сред из жидкой фазы к поверхности металла, что замедляет его коррозию.

Некоторыми из наиболее эффективных ингибиторов коррозии для нефтепромысловых трубопроводов являются молекулы класса олеиновых имидазолинов (OI). Однако механизм, с помощью которого OI ингибируют коррозию, неизвестен [38]. Авторы работы сообщают об атомистическом моделировании (квантовая механика и молекулярная динамика), предназначенном для объяснения этого механизма. Эти исследования привели к модели самособирающегося монослоя (SAM) для ингибирования коррозии, которая объясняет различия в эффективности ингибирования коррозии для различных молекул OI. SAM-модель ингибиторов OI включает следующие критические элементы: (1) функция OI заключается в формировании самоорганизующегося монослоя на поверхности природного оксида железа; это выполняет защитную роль, образуя гидрофобный барьер, предотвращающий миграцию H_2O , O_2 , а электроны к поверхности Fe. (2) Имидазолиновая головная группа служит достаточно сильным основанием Льюиса, чтобы вытеснить H_2O из кислотных центров Льюиса на поверхности оксида железа. (III) Эти головные группы самоорганизуются на поверхности с образованием упорядоченного монослоя на поверхности оксида железа. Длинный гидрофобный хвост (например, 2-олеиновая кислота) наклоняется, образуя плотно упакованный гидрофобный монослой. [Для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) угол наклона составляет около 72° по отношению к нормали к поверхности.] (3) Этот углеводородный хвост должен иметь достаточную длину, чтобы покрыть поверхность. [Для $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (001) длина цепи должна составлять 12 или более атомов углерода.] (4) Гидрофобный хвост и боковая группа (например, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) должны приводить к коэффициенту распределения октанол/вода ($\log P$) ниже критического значения для быстрого образования монослоя. Эта модель SAM должна быть полезна при разработке как альтернативных экологически безопасных ингибиторов коррозии, так и ингибиторов коррозии при более высоких температурах.

Органический ингибитор становится альтернативной защитой от коррозии, поскольку он биоразлагаем, дешев, а также безвреден для окружающей среды [39]. В этом исследовании оценивается эффективность коммерческого ингибитора имидазолина в некислой среде. Была выбрана углеродистая сталь AISI 1045 с pH 5 и pH 7, скоростью потока 7,85 см/с и 13,09 см/с и 3,5% раствором NaCl. Для получения полной информации о характеристиках ингибитора были проведены тесты FTIR, XRD, потеря веса, поляризация и спектроскопия электрохимического импеданса (EIS). По результатам потери массы при pH 5 максимальная эффективность ингибитора составила 82,59 % при концентрации ингибитора 200 ppm, скорости потока 7,85 см/с и скорости коррозии 0,104 мм/год. В то время как при pH

7 максимальная полученная эффективность составила 92,697% при концентрации ингибитора 100 ppm, скорости потока 7,85 см/с и скорости коррозии 0,037 мм/год. Рентгенофазовый анализ показал, что соединение Fe₂₄N₁₀ образовалось в результате реакции Fe с пиридиновым атомом азота. FTIR-тестирование показало, что функциональная группа ингибиторов осаждается на поверхности образца при погружении, а EIS-тестирование показало, что добавление концентрации ингибитора увеличивало значение поляризационного сопротивления раствора, а значение (элемента постоянной фазы) уменьшалось.

В патентах [40,41] предложен ряд новых акрилованных замещенных имидазолиновых ингибиторов, содержащих в своем составе алкильный радикал, содержащий от 2 до 8 атомов углерода; остаток жирной кислоты и ненасыщенной кислоты, и способ ингибирования коррозии в металлических выкидных линиях путем введения таких ингибиторов в систему.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yiyang C., Limin H., Zeng J. The Corrosion Inhibition of Imidazoline on the Surface of X65 Carbon Steel in Oxygen Environment // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 392, N 2. pp. 22018-22023
2. Zhou F., Wang H., Dai Q. Study on the compound of Imidazoline Corrosion Inhibitor // IOP Conference Series Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 153, N 5. pp. 321-324
3. Zhang L., Zhou Y., Yang R. A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment // Petroleum. 2015. Vol. 1, N 3. pp. 237-243
4. Wenchang Z., Wang X., Wenyu Z. Imidazoline Gemini Surfactants as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel X70 in NaCl Solution // ACS Omega. 2021. Vol. 6, N 6. pp. 5653-5660
5. Yuan L., Wang W., Zhang C. A Novel Imidazoline Derivative Used as an Effective Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in a CO₂/H₂S Environment // Inter. J. Electrochem. Sci. 2019. Vol. 14. pp. 8579-8594
6. Wang Y., Han D., Li D. A Complex Imidazoline Corrosion Inhibitor in Hydrochloric Acid Solutions for Refinery and Petrochemical Plant Equipment // Petroleum Science and Technology. – 2009. Vol. 27, N 16. pp. 1836-1844
7. Rafida A-J., Mokhtar I., Bambang A. A Review of CO₂ Corrosion Inhibition by Imidazoline-based Inhibitor // MATEC Web of Conference. 2014. Vol. 13. pp. 5012-5017
8. Pengile W., Xiong L., He Z. Synergistic Effect of Imidazoline Derivative and Benzimidazole as Corrosion Inhibitors for Q235 Steel: An Electrochemical, XPS, FT-IR and MD Study // Arabian Journal for Science and Engineering. 2022. N 1. pp. 6540-6544
9. Yang J., Lin X., Shuai J. A Highly Effective Corrosion Inhibitor Based on Gemini Imidazoline // SPE Journal. 2015. Vol. 2, N 5. pp. 981-987
10. Xiong Z., Haobo Y., Chen C. Evaluation and Mechanism of Corrosion Inhibition Performance of New Corrosion Inhibitor // CORROSION-2018. 2018. Phoenix, USA. pp. 34-37
11. Solomon M., Umoren S., Quraishi M. Myristic acid based imidazoline derivative as effective corrosion inhibitor for steel in 15% HCl medium // J. Colloid. Interface Science. 2019. Vol. 551, N 1. pp. 7-60
12. Ditama I., Muktiarti N., Soegijono B. Imidazoline derivatives based on silane functional group as corrosion inhibitor on mild steel // AIP Conference Proceedings. 2020. Vol. 2242, N 1. pp. 20019-20024
13. Martin J., Valone F.W. The Existence of Imidazoline Corrosion Inhibitors // CORROSION. – 1985. Vol. 41, N 5. pp. 281-287
14. Ding Y., Brown B., Young D. Effectiveness of an Imidazoline-Type Inhibitor Against CO₂ Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures (120°C-150°C) // CORROSION-2018. Phoenix, Arizona, USA. 2018. pp. 11622-11625
15. Alarmal M., Subban R. Comparative Corrosion Inhibition Effect of Imidazole Compounds and of Trichodesma indicum (Linn) R. Br. on C38 Steel in 1 M HCl Medium // J. of Chemistry. 2013. Vol. 3, pp. 1-4

16. Zunita M., Wahyuningrum D., Buchari B. Corrosion Inhibition Performances of Imidazole Derivatives-Based New Ionic Liquids on Carbon Steel in Brackish // *Applied Science*. 2020. Vol. 10, N 20. pp. 7069-7082
17. Wahyuningrum D., Achmad S., Syah Y. The Synthesis of Imidazoline Derivative Compounds as Corrosion Inhibitor towards Carbon Steel in 1% NaCl Solution // *ITB Journal of Science*. 2008. Vol. 40, N 1. pp. 4-10
18. Afandiyeva L.M. , Abbasov V.M., Aliyeva L.I. Investigation of Organic Complexes of Imidazolines Based on Synthetic Oxy- and Petroleum Acids as Corrosion Inhibitors // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. International English Edition*. 2018. Vol. 37, N 3. pp. 73-79
19. Chen W-Z., Dai P-Q., Yong L-C Synthesis and Inhibition Performance of Two Imidazoline Corrosion Inhibitors with Different Hydrophilic Groups // *Advanced Materials Research*. 2012. Vol. 468-471. pp. 2478-2482
20. Lin X., Zheng Y. Effect of hydrophilic group on inhibition behaviour of imidazoline for CO₂ corrosion of N80 in 3%NaCl solution // *Corrosion Engineering Science and Technology*. 2008. Vol. 43, N 1. pp. 87-92
21. Chonggen P., Jianghoug M., Liang W-J. Effect of Imidazoline Inhibitor on the Rehabilitation of Reinforced Concrete with Electromigration Method // *Materials*. 2020. Vol. 13, N 2. pp. 398-402
22. Zadorojny P.A., Sukhoverkhov S.V., Markin A.N. Monitoring of the Content of Imidazoline-Containing Corrosion Inhibitor // *Corrosion Science and Technology*. 2017. Vol. 16, N 4. pp. 161-166
23. Yang D., Song H-L., Shao Y-P. Electrochemical and XPS studies of alkyl imidazoline on the corrosion inhibition of carbon steel in citric acid solution // *Corrosion Reviews* 2016. Vol. 34, N 5. pp. 16-21
24. Wang B., Min D., Zhang J. Corrosion inhibition of mild steel by the hydrolysate of an imidazoline-based inhibitor in CO₂-saturated solution // *RSC Advances*. 2019. Vol. 63, N 9. pp. 36546-36557
25. Shamsa A., Barker R., Hua Y. Performance evaluation of an imidazoline corrosion inhibitor in a CO₂-saturated environment with emphasis on localised corrosion // *Corrosion Science*. 2020. Vol. 176. pp. 108916-108921
26. Limei S., Chunxi G., Weniniao G. Adaptability of Polymer-Containing Sewage Corrosion Inhibitor // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, N 7. pp. 70-80
27. Qing H-S., Chun H-U., Cheng F. Corrosion Inhibition of Q235 Steel by a Novel Imidazoline Compound under H₂S and CO₂ Coexistence // *Acta Phys. Chim. Sin.* 2010. Vol. 26, N 8. pp. 2163-2170
28. Rahavn D. Microwave-assisted synthesis of organic corrosion inhibitor based imidazoline-stearic / *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 920, N 1. pp. 23029 -23033
29. Chen M., Cheng Y., Huiwu X. Molecular structure of imidazoline inhibitor and quantum chemical analysis of corrosion inhibition performance of Zn atom // *E3S Web of Conferences*. 2020. Vol. 213, N 2. pp. 1027-1032
30. Zhang J., Longwei N., Fengmib Z. Theoretical and Experimental Studies for Corrosion Inhibition Performance of Q235 Steel by Imidazoline Inhibitors against CO₂ Corrosion // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2013. Vol. 16, N 6. pp. 1515-1518
31. Hu S-Q., Fan C-C., Jia X-A. Theoretical and Experimental Study of Corrosion Inhibition Performance of New Imidazoline Corrosion Inhibitors // *Acta Chimica Sinica – Chinese Edition*. 2010. Vol. 68, N 20. pp. 2051-2058
32. Cheng, X-Y. Study on the Synergistic Inhibition Effect of Imidazoline and Mercaptoethanol on the Corrosion of Carbon Steel in Tarim Oil field / X-Y. Chang, Y. Shuang, L.

Yong, I. Ping // 2-nd International Conference on Energy and Power Engineering. – 2018. – pp. 94-99

33. Pat. 2015100031A1, WO, 2015 Bis-imidazoline compounds as corrosion inhibitors and preparation thereof / Gulabani R., King S., Dicholkar D., Sung K. /

34. Mursalov N.I. Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel via bisimidazoline compounds // PPOR. 2018. Vol. 19, N 2. pp. 156-165

35. Farelas F., Ramirez A. Carbon Dioxide Corrosion Inhibition of Carbon Steels Through Bis-imidazoline and Imidazoline Compounds Studied by EIS // Inter. J. Electrochem. Sciences. 2010. Vol. 5. pp. 797-814

36. Wang L., Xiangjiong L. Adsorption and Inhibition Behavior of Imidazoline on Steel Surface in Trichloroacetic Acid Solution // Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection. 2021. Vol. 41, N 3. pp. 353-361

37. Zhang J., Wei Y., Yan Y. Molecular Dynamics Simulation of the Adsorption Behavior of Imidazoline Corrosion Inhibitors on a Fe(001) Surface // Acta Physico-Chimica Sinica. 2010. Vol. 26, N 5. pp. 1385-1390

38. Ramachandran S., Tsai B., Blanco M. Self-Assembled Monolayer Mechanism for Corrosion Inhibition of Iron by Imidazolines // Langmuir. 1996. Vol. 12, N 26. pp. 6419-6428

39. Alvan M., Chusurun M., Ravelia D. Comparison of corrosion inhibitor performance based on green corrosion inhibitor of extract leaf tobacco and commercial imidazoline inhibitor in a sweet environment at carbon steel AISI 1045 in NaCl 3.5% solution // Journal of Applied and Physical Sciences. 2018. Vol. 4, N 1. pp. 14-25

40. Pat. 7057050B2, US, 2006 Imidazoline corrosion inhibitors / Meyer G-R. /

41. Pat. 1618230, EP, 2006 Imidazoline corrosion inhibitors.

Информация об авторах

Д.Б. Агамалиева – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, зав. лаборатории «Ингибиторы коррозии и консервационные материалы» НАНА.

В.Г. Бабаева – старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Information about the authors

D.B. Agamaliyeva – Ph.D., leading researcher, chief of laboratory "Corrosion Inhibitors and Preservation Materials" of ANAS.

V.G. Babayeva – senior researcher laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamage" of ANAS.

Афина Айдын кызы Алиева

*Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан, afina.aliyeva@mail.ru.*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В НАНОТЕХНОЛОГИИ

Аннотация. Наночастицы обеспечивают важную функциональность в широком спектре материалов, приложений и секторов. Анализ динамического рассеяния света (ДРС) позволяет уверенно измерять профили распределения частиц по размерам в субмикронном диапазоне. Этот метод особенно полезен для изучения поведения наночастиц в суспензиях. В сочетании с информацией о дзета-потенциале данные ДРС в зависимости от времени обеспечивают понимание тенденции наночастиц к агрегации. Как и твердые частицы, ДРС бесценен для «наблюдения» за тем, как молекулы поверхностно-активного вещества объединяются в мицеллярные структуры. Такое расположение меняется в зависимости от концентрации поверхностно-активного вещества и концентрации простых ионов электролита. Эта информация поддерживает исследования и разработки в области доставки лекарств и потребительских товаров, таких как шампуни и зубные пасты, и др.

Наночастицы являются основным направлением деятельности во многих отраслях промышленности, их потенциальные применения включают использование наночастиц в целевом лечении онкологии; увеличение доступной мощности в батареях; контролируемое формирование более крупных материалов с определенными свойствами и контроль шлама - желаемая или нежелательная флокуляция/осаждение. Измерение размера и распределения наночастиц по размеру, будь то инженерные или встречающиеся в природе, имеет решающее значение для понимания их поведения в биологической системе. Размер наночастиц, созданных для двойной терапии и диагностики («тераноз»), важен для прогнозирования их биораспределения в целевых и нецелевых клетках и тканях. Размер биологических наночастиц может помочь в выяснении механизмов основных молекулярных путей при сложных заболеваниях. Отмечается использование метода ДРС, которое измеряет гидродинамический размер наночастиц в суспензии, для характеристики конкретных примеров инженерных и природных наночастиц.

В представленной работе осуществлен анализ результатов научных исследований в области применения метода динамического рассеяния света в нанотехнологии, в частности для определения размера наночастиц.

Ключевые слова: метод динамического рассеяния света, нанотехнология, наночастицы, дзета-потенциал, распределение частиц, полидисперсность и размеры частиц.

Afina A. gizi Aliyeva

*Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Baku, Azerbaijan, afina.aliyeva@mail.ru*

APPLICATION OF THE DYNAMIC LIGHT SCATTERING METHOD IN NANOTECHNOLOGY

Abstract. Nanoparticles provide important functionality across a wide range of materials, applications and sectors. Dynamic light scattering (DLS) analysis makes it possible to reliably measure particle size distribution profiles in the submicron range. This method is especially useful for studying the behavior of nanoparticles in suspensions. Combined with zeta potential information, the DLS data over time provide insight into the tendency of nanoparticles to agglomerate. Like solid particles, DRS is invaluable for "watching" how surfactant molecules

combine into micellar structures. This arrangement varies depending on the concentration of the surfactant and the concentration of simple electrolyte ions. This information supports research and development in drug delivery and consumer products such as shampoos and toothpastes, etc.

Nanoparticles are a major activity in many industries, and their potential applications include the use of nanoparticles in targeted oncology treatments; increase in available power in batteries; controlled formation of larger materials with defined properties and sludge control - desired or undesired flocculation/sedimentation. Measuring the size and size distribution of nanoparticles, whether engineered or naturally occurring, is critical to understanding their behavior in a biological system. The size of nanoparticles designed for dual therapy and diagnostics (“theranosis”) is important for predicting their biodistribution in target and non-target cells and tissues. The size of biological nanoparticles can help elucidate the mechanisms of major molecular pathways in complex diseases. The use of the DLS method, which measures the hydrodynamic size of nanoparticles in suspension, is noted to characterize specific examples of engineered and natural nanoparticles.

In the presented work, the analysis of the results of scientific research in the field of application of the method of dynamic light scattering in nanotechnology, in particular, to determine the size of nanoparticles, is carried out.

Keywords: dynamic light scattering method, nanotechnology, nanoparticles, zeta potential, particle distribution, polydispersity and particle size

Наночастицы играют все более важную роль в ряде промышленных и коммерческих продуктов, а также в изучении явлений агрегации молекул и частиц. Передовые приложения нанотехнологий могут позволить точно определить местонахождение раковых опухолей и предотвратить нежелательный рост микробов и загрязнение медицинских устройств и потребительских товаров, таких как текстиль. Но анализ наночастиц по-прежнему может быть очень сложной задачей. В то время как физические свойства объемных материалов остаются постоянными независимо от их размера, размер наночастиц часто определяет их физические и химические свойства. Следовательно, очень важно иметь возможность охарактеризовать наночастицы, чтобы успешно коммерциализировать их и понять их потенциальные риски для окружающей среды, здоровья и безопасности. Одна из серьезных проблем, с которой сталкиваются при разработке наночастиц, – их чувствительность к небольшим различиям между внешне похожими частицами. Незначительные изменения в окружающей среде могут привести к агрегированию частиц, изменению размера и реакции с окружающей средой для окисления или поглощения загрязняющих веществ. Понимание временной зависимости свойств наночастиц жизненно важно для хранения, воздействия на окружающую среду и здоровье, а также для производства и стабильности продукта. Кроме того, правила, регулирующие использование инженерных наночастиц еще полностью не определены.

Методы анализа наночастиц доступны с 1980-х годов, и метод динамического рассеяния света предлагает один из самых универсальных наборов инструментов для определения характеристик. Три наиболее распространенных варианта аналитического светорассеяния включают: многоугловой (MALS), динамический (DLS) и электрофоретический (ELS), которые можно использовать для характеристики различных свойств наночастиц, содержащихся в жидкости. В представленной работе показано применение методов динамического рассеяния света (ДРС) в нанотехнологии, в частности для определения размеров наночастиц.

Так, в работе [1] показано, что с годами научное значение наночастиц для биомедицинских приложений возросло. Высокая стабильность и биосовместимость вместе с низкой токсичностью разработанных наночастиц привели к их использованию в качестве систем адресной доставки лекарств, систем биовизуализации и биосенсоров. Широкий диапазон размеров наночастиц от 10 нм до 1 мкм, а также их оптические свойства позволяют изучать их с помощью методов микроскопии и спектроскопии. Для эффективного

использования необходимо учитывать физико-химические свойства составов наночастиц, а именно размер частиц, распределение поверхностного заряда, дериватизацию поверхности и/или нагрузочную способность, а также связанные взаимодействия. Эти свойства необходимо оптимизировать с учетом предполагаемого биораспределения наночастиц и их мишени. В этом обзоре авторы рассматривают методы, основанные на рассеянии света, а именно динамическое рассеяние света и дзета-потенциал, используемые для физико-химической характеристики наночастиц. ДРС используется для измерения размера наночастиц, а также для оценки их стабильности во времени в суспензии при различных рН и температурных условиях. Дзета-потенциал используется для характеристики заряда поверхности наночастиц, получения информации об их стабильности и взаимодействии поверхности с другими молекулами. Также авторы сосредоточились на характеристике наночастиц и их применении при инфекционных, онкологических и сердечно-сосудистых заболеваниях.

Авторы работы [2] предоставили полный обзор использования метода ДРС для изучения распределения по размерам и коллоидной стабильности магнитных наночастиц. Представлен математический анализ, связанный с получением информации о размерах из корреляционной функции и вычислением потенциала Z - среднего. Вклады различных переменных, таких как покрытие поверхности, различия в размерах и концентрация частиц, уточняются в контексте данных измерений. Сравнение с другими методами определения размеров, такими как просвечивающая электронная микроскопия и микроскопия темного поля, выявило как преимущества, так и недостатки ДРС при измерении размера магнитных наночастиц. Показано, что процесс самосборки магнитных наночастиц с анизотропной структурой также можно эффективно контролировать с помощью ДРС.

Метод ДРС применяется к пылевому компоненту сложной (пылевой) плазмы, выявляя автокорреляционную функцию гауссовой интенсивности для углов рассеяния от 4° до 175° [3]. Форма гауссова распада представляет собой свободное (баллистическое) движение частицы и позволяет определить одномерный квадрат скорости частицы. Показано, что при углах рассеяния менее 1° автокорреляционная функция интенсивности представляет собой комбинацию гауссовой и экспоненциальной функций. Это позволяет одновременно определять скорость частиц и константы диффузии. Система пыли полностью описывается двумя составляющими движения в горизонтальном и вертикальном направлениях. Эти две компоненты измеряются одновременно на двух путях рассеяния с использованием только одного падающего лазерного луча. В отличие от стандартных методов визуализации, метод ДРС можно применять даже к неупорядоченному фазовому состоянию, когда частицы пыли имеют очень высокие кинетические энергии. В упорядоченном фазовом состоянии предположения подхода ДРС были проверены с помощью метода независимых устройств с зарядовой связью на фундаментальном кинетическом уровне.

Необходимость охарактеризовать наночастицы в растворе перед оценкой токсичности *in vitro* является первоочередной задачей. Размер частиц, распределение по размерам, морфология частиц, их состав, площадь поверхности, химия поверхности и реакционная способность частиц в растворе являются важными факторами, которые необходимо определить для точной оценки токсичности наночастиц. В настоящее время не существует четко определенных методов определения характеристик влажных наноматериалов в водных или биологических растворах. Ранее описанные методы определения характеристик наночастиц в водных или биологических растворах состояли из использования световой микроскопии сверхвысокого освещения и осаждения на дисковой центрифуге; однако эти методы ограничены диапазоном размеров измерения. Настоящее исследование [4] фокусируется на характеристике широкого спектра наноматериалов с использованием метода ДРС и просвечивающей электронной микроскопии, включая металлы, оксиды металлов и материалы на основе углерода, в воде и средах для культивирования клеток, с сывороткой и без нее. Исследования жизнеспособности и морфологии клеток проводили в сочетании с экспериментами ДРС для оценки токсикологических эффектов наблюдаемых

изменений агломерации в присутствии или отсутствии сыворотки в среде для культивирования клеток. Также показаны наблюдения за характеристиками поверхности материала. Кроме того, исходный раствор наноматериалов, используемый для токсикологических исследований, был проанализирован на предмет изменений агломерации и дзета-потенциала материала с течением времени. Таким образом, полученные авторами результаты демонстрируют, что многие металлы и наноматериалы оксидов металлов агломерируются в растворе и что в зависимости от раствора агломерация частиц либо перемешивается, либо уменьшается. Соответствующие данные о токсичности показали, что добавление сыворотки к среде для культивирования клеток в некоторых случаях может оказывать значительное влияние на токсичность частиц, возможно, из-за изменений агломерации или химического состава поверхности. Также было замечено, что обработка ультразвуком немного снижает агломерацию и оказывает минимальное влияние на поверхностный заряд частиц.

Метод ДРС используется для определения размера, формы и коэффициента диффузии стержневидных наночастиц [5]. Интенсивность автокорреляционных функций света, рассеянного частицами в растворе были измерены и проанализированы для получения скорости релаксации для затухания корреляций интенсивности. Эти скорости распада связаны с коэффициентом диффузии, относящиеся к движению частицы. В случае наностержней есть два типа движения – поступательные и ротационные. Распутывая скорости релаксации, соответствующие этим двум типам движения, форма и размер наночастиц были охарактеризованы. Эти эксперименты демонстрируют значение метода ДРС как недорогого и удобного метода для характеристики наночастиц правильной формы в жидкой среде, а также способность ДРС к определению формы наночастиц.

В работе [6] отмечается, что метод ДРС – это аналитический инструмент, обычно используемый для измерения гидродинамического размера наночастиц и коллоидов в жидкой среде. Золотые наночастицы (ЗНЧ) – необычные светорассеиватели на длине волны поверхностного плазмонного резонанса или около нее. В этом исследовании авторы демонстрируют, что ДРС можно использовать как очень удобный и мощный инструмент для биоконъюгации наночастиц золота и исследований биомолекулярного связывания. Процесс конъюгации между протеином А и наночастицами золота в различных экспериментальных условиях, а также качество и стабильность приготовленных конъюгатов отслеживались и систематически характеризовались с помощью ДРС. Кроме того, специфические взаимодействия между наночастицами золота, конъюгированными с белком А, и целевым белком, человеческим IgG, могут быть обнаружены и отслежены на месте путем измерения изменения среднего размера частиц аналитического раствора. Впервые показано, что ДРС может напрямую и количественно измерять стехиометрию связывания между зондом ЗНЧ, конъюгированным с белком, и целевым анализируемым белком в растворе.

Показано [7], что метод ДРС измеряет зависящие от времени флуктуации интенсивности рассеяния, возникающие из-за случайного броуновского движения частиц. Информация о коэффициенте диффузии и размере частиц может быть получена из анализа этих колебаний. В этой статье обсуждаются факторы, которые влияют на нижний предел размера ДРС, и сообщается об использовании сахарозы в качестве тестового образца для проверки этого нижнего предела метода. Значения гидродинамического диаметра менее 1 нм получены с помощью обнаружения обратного рассеяния 173° , которое применяется для увеличения чувствительности ДРС. Средние пики (со стандартными отклонениями), полученные для данных интенсивности и объема из серии концентраций сахарозы в диапазоне от 5 до 35% мас. были измерены как DI (среднее = 0,82 нм (0,11 нм)) и DV (среднее = 0,62 нм (0,05 нм)) соответственно. Эти результаты по сахарозе позволяют предположить, что субнанометровые измерения достижимы с точностью до 0,1 нм. Обсуждаются доказательства, подтверждающие эти результаты для сахарозы.

В работе [8] для определения размера наночастиц было разработано несколько методов, основанных на различных физических принципах. В качестве отправной точки в

сертификации эталонных материалов наночастиц авторы оценивали различия между результатами, полученными с помощью двух наиболее часто используемых методов определения размера наночастиц: динамического рассеяния света (ДРС) и центробежного осаждения. Основное различие между этими методами заключается в их мощностях для разрешения мультимодальных распределений частиц по размерам. Благодаря процессу разделения, происходящему в дисковой центрифуге, центробежное осаждение имеет отличное разрешение и способно разрешить моды с отношением диаметров всего 1,1, тогда как динамическое рассеяние света не способно разрешить моды с диаметром меньше 4. Однако метод ДРС основан на первых принципах, и калибровка не требуется, как для центробежного осаждения, для которого необходимо откалибровать скорость осаждения. В этой работе представлены экспериментальные результаты, иллюстрирующие преимущества и недостатки, связанные с каждым методом, и показано, как эти два метода могут дополнять друг друга в процессе сертификации.

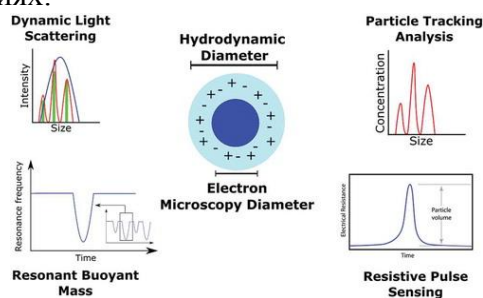
Определение размеров наночастиц вызывает широкую озабоченность в последние десятилетия, но до сих пор остается проблемой для измерения в суспензиях. Чрезвычайно малые масштабы размера частиц создают большие трудности для традиционного метода статического светорассеяния и получения оптических изображений. В дополнение к методам электронной микроскопии, метод ДРС является еще одним широко используемым методом лабораторного анализа образцов [9]. В этой статье основное внимание уделяется последним достижениям в двух вышеупомянутых технологиях определения размеров наночастиц. Рассмотрены достижения в области технологии ДРС на основе изображений за последние годы, включая три различных метода обработки данных и соответствующие измерительные эксперименты с использованием стандартных частиц полистирола. Образцы наноразмерных частиц серебра были протестированы двумя вышеупомянутыми методами, а также с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Образец наночастиц оксида сурьмы и олова также был принят для измерений и сравнений. Относительно согласованные результаты могут быть получены путем сравнения размеров или распределения частиц с помощью различных методов. Резко сокращенное время измерения в ДРС на основе изображений указывает на потенциал для определения размера наночастиц в реальном времени.

Сообщается [10], что метод ДРС является важным методом анализа размеров наночастиц и широко используется в течение десятилетий, но, несмотря на его долгую историю и популярность, выбор взвешивания и среднего значения распределения по размерам часто выбирается специально для того, чтобы приводить к согласию с другими методами и ожиданиями любыми необходимыми средствами. В этой работе авторы критически обсуждают применение ДРС для характеристики наночастиц и дают столь необходимые разъяснения в отношении двусмысленностей в практике коммерческого программного обеспечения ДРС и документальных стандартов в виде логарифмически масштабированной гистограммы измеренных относительных величин. Центральные значения, полученные неосторожно из этого представления, часто приводят к значительным ошибкам интерпретации. Измеряя образцы мономодальных наночастиц, имеющих широкий диапазон размеров (от 5 до 250 нм) и полидисперсность, авторы аналогичным образом демонстрируют, что выходы по умолчанию часто используемого метода инверсии ДРС выбраны неправильно, поскольку они зависят от регуляризатора и значительно отклоняются от кумулянта z -средний размер. Результирующие расхождения обычно превышают 15% в зависимости от индекса полидисперсности образцов.

Сверхбыстрый метод калибровки для наночастиц предлагается в работе [11]. Этот метод использует колебания интенсивности разбросанного света от наночастицы в броуновское движение, причем он аналогичен традиционному методу ДРС. Отличие экспериментальной системы состоит в том, что разбросанный свет от наночастицы принимается датчиком изображения вместо фотоумножителя. Предлагается новый алгоритм обработки данных для прямого получения коэффициента корреляции между двумя

изображениями в определенном временном интервале (от микросекунд до миллисекунд) с использованием алгоритма корреляции двумерных изображений. Было доказано, что этот коэффициент является монотонной функцией диаметра частицы. Образцы стандартных латексных частиц (79/100/352/482/948 нм) были измерены для валидации предложенного метода. Точность измерения выше 90% при стандартных отклонениях менее 3%. Образец частицы наносеребра номинальным размером 20 ± 2 нм и образец эмульсии полиметилметакрилата с неизвестным размером также были протестированы этим методом. Результаты измерений составили $23,2 \pm 3,0$ нм и $246,1 \pm 6,3$ нм, соответственно, что в значительной степени согласуется с результатами просвечивающего электронного микроскопа. Поскольку время получения двух последовательных изображений было сокращено до менее 1 мс, а время обработки данных – примерно до 10 мс, общее время измерения может быть значительно сокращено с сотен секунд до десятков миллисекунд, что дает возможность для реального измерения.

Представлена перспектива с подробным описанием современных технологий для характеристики наночастиц в жидкой суспензии [12]. Авторы подробно описывают задействованные технологии и оценивают их применение при определении размера и концентрации наночастиц. Также исследуются параметры, которые могут повлиять на результаты, и предложен причинно-следственный анализ основных факторов, влияющих на измерение размера и концентрации наночастиц с помощью анализа отслеживания наночастиц и ДРС, чтобы определить области, в которых могут возникнуть неопределенности в измерениях.



Была разработана новая и простая методология использования метода ДРС для определения размера наночастиц диоксида кремния и обнаружения их присутствия или отсутствия в нескольких образцах пищевых продуктов, а именно фруктовых соках и подсластителях [13]. Подтверждение размера четырех стандартов нанокремнезема (20, 50, 80 и 100 нм) было выполнено с процентом ошибок менее 3,5%, а низкие уровни концентрации (несколько мг/л) были обнаружены с помощью ДРС, демонстрируя превосходную чувствительность этого метода для характеристики этих небольших наночастиц, присутствующих в низких значениях. Более того, не наблюдали значительных различий в размере в диапазоне концентраций, проанализированном в этой работе. Применимость этого нового подхода была успешно продемонстрирована на пищевых продуктах, отдельно с добавлением нанокремнезема каждого размера. В коррелограммах, полученных методом ДРС, матричных эффектов не наблюдалось. Результаты показали, что все образцы содержат замечательную популяцию наночастиц из неизвестного источника, что повысило интерес к этим открытиям.

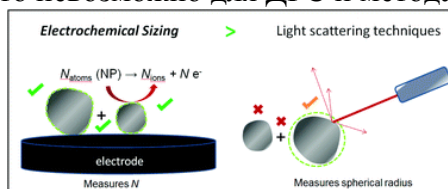
Сообщается [14], что наночастицы золота, конъюгированные с ДНК, широко используются для биомедицинского нацеливания и зондирования. Функционализация ДНК легко достигается на лазерных наночастицах золота из-за их уникального химического состава поверхности, не воспроизводимого другими методами. В этой работе авторы представляют обширное исследование, касающееся прикрепления ДНК к поверхности лазерных наночастиц с использованием ДРС и УФ-видимой спектроскопии. Конъюгация ДНК подчеркивается увеличением гидродинамического радиуса и поведением УФ-видимого спектра. Это исследование показывает, что ДРС является подходящим аналитическим инструментом для прямого и качественного доказательства связи между молекулой ДНК и

наночастицей золота, поэтому он идеально подходит для отслеживания изменений в процессе конъюгации при изменении условий эксперимента.

Динамическое рассеяние света (ДРС), также известное как квазиупругое рассеяние света или фотонная корреляционная спектроскопия, представляет собой неинвазивную, быструю, точную, надежную, многообещающую технологию, хорошо зарекомендовавшую себя для измерения размеров и изучения распределения молекул по размерам в субмикронной области. ДРС работает по принципу измерения броуновского движения частиц и коррелятов. Измерения размера частиц с помощью ДРС могут быть выполнены в течение одной или двух минут, и измерения оказались точными, надежными и предоставили объективную информацию о форме (гибкая катушка, стержни, цилиндры, сферы) макромолекул (ДНК, РНК, полисахариды, белки и вирусы). Эта технология также подходит для определения молекулярной массы и размеров молекул в диапазоне от 10 мкм до менее 1 нм и имеющих молекулярную массу менее 1000. ДРС использовался как многообещающая технология для проведения исследований гомогенности РНК, белков и их комплексов. Основное применение этой технологии – молоко и другие эмульсии масла в воде, так как молоко содержит большое количество коллоидных частиц, которые обладают способностью хорошо рассеивать свет, а также структура молока меньше всего страдает из-за разбавления молока. Хотя ДРС обладает некоторыми ограничениями, такими как вариации результатов из-за изменений температуры, вязкости и неспособности различать молекулы, которые тесно связаны между собой, он набирает популярность в академических и промышленных лабораториях, поскольку дает надежные результаты за короткий промежуток времени [15].

Отмечается, что ДРС и эксклюзионная хроматография являются одними из самых популярных методов определения размеров полимера в растворе [16]. Рассматривая дендритные и сетчатые полисиланы как группу наименее растворимых полимерных веществ, авторы критически сравнивают и обсуждают разницу между размерами наночастиц, полученными обоими методами. Полимерные наночастицы обычно находятся в условиях плохого раствора ниже тета-точки и поэтому имеют глобулярную конформацию. Определение размеров частиц при наличии взаимодействий притяжения – нетривиальная задача. Единственная возможность без агрегации измерить истинный размер молекул полимерных наночастиц в таком режиме растворения – это провести эксперимент с разбавленным раствором глобул (ниже тета-точки и выше линии смешиваемости). Основываясь на результатах наших измерений полисилана, авторы пришли к выводу, что ДРС обеспечивает более надежные результаты, чем эксклюзионная хроматография для разбавленных растворов глобул. Также обсуждаются общие последствия для измерения размеров полимерных наночастиц в растворе.

Показано, что метод электрохимического удара частицами (или «наноудар») дополняет методы светорассеяния для определения размеров как моно-, так и полидисперсных наночастиц [17]. Установлено, что установленные методы – ДРС и анализ слежения за наночастицами - позволяют точно измерять диаметр частиц серебра размером 30 нм, принимающих сферическую форму, но не позволяют точно определить размер образца меньшего размера 20 нм. Напротив, наноудары имеют высокую точность (ошибка <5% в эффективных диаметрах) и позволяют определять размеры как отдельных НЧ серебра «20 нм», так и «30 нм» с точки зрения количества составляющих атомов. Дальнейшее исследование бимодального образца '20 нм и 30 нм' показывает, что электрохимический метод хорошо разрешает два очень похожих размера, демонстрируя точный размер независимо от полидисперсности размера частиц. тогда как из-за ограничений, присущих измерениям светорассеяния, это невозможно для ДРС и метода слежения за наночастицами.



Наличие пластиковых частиц – постоянная экологическая проблема. Пластмассы распадаются на микропластики (MP) и нанопластики (NPIs), когда они подвергаются воздействию окружающей среды и старению. Хотя стандартного определения NPIs не существует, они обычно имеют размер 1000 нм. Диапазон 100–1000 нм не учитывается и выходит за рамки возможностей обнаружения методов, обычно применяемых к MP. Адаптация различных методов, таких как микро-FTIR и микро-рамановская спектроскопия к NPIs, требует более совершенных методов разделения. Кроме того, другие методы, такие как динамическое рассеяние света (ДРС), анализ отслеживания наночастиц (NTA) и просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ), могут измерять NPIs, но не могут отличить их от других наноматериалов, присутствующих в образцах окружающей среды. Адаптация этих методов имеет большое значение для научного сообщества в поисках подходящих методов для оценки воздействия пластиковых частиц на окружающую среду в глобальном масштабе [18].

Применение метода ДРС для определения размера несферических наночастиц с использованием кополяризованных и кроссполяризованных компонентов рассеянного света ограничены из-за трудностей измерения и проблемы с инвертированием данных рассеяния в прямое предсказание параметров размера наночастиц. В работе [19] авторы предложили новый метод, называемый мультиполяризационным ДРС, основанный на измерениях интенсивности рассеянного света с временным разрешением под разными углами между падающим и рассеянным светом поляризации. Физическая модель, дающая связь между коэффициентами поступательной и вращательной диффузии частиц и автокорреляционной функцией интенсивности для произвольного угла между падающей и рассеянной поляризациями. Описано применение к наностержням Au и Fe₂O₃, в частности, для мониторинга изменения размера, вызванного селективным травлением. По сравнению с деполяризованным ДРС метод позволяет избежать измерения очень слабых кроссполяризованных составляющих рассеянного света, и дает больше данных для решения обратной задачи восстановления размерного параметра из интенсивности рассеянного света.

Динамическое рассеяние света (ДРС) – это метод, который зависит от взаимодействия света с частицами. Его можно использовать для измерения узких распределений частиц по размерам, особенно в диапазоне 2–500 нм. Полидисперсность образца может исказить результаты, и авторы статьи [20] не смогли увидеть реальные популяции частиц, потому что большие частицы, представленные в образце, могут отсеивать более мелкие. Хотя теория и математические основы техники ДРС уже хорошо известны, мало что было сделано для экспериментального определения ее пределов. Размер и распределение по размерам искусственно приготовленных полидисперсных коллоидов наночастиц серебра (НЧ) изучали с помощью ДРС и спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой областях (UV-Vis). Полидисперсные коллоиды были приготовлены на основе смеси химически синтезированных монодисперсных коллоидов, хорошо охарактеризованных с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ), просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), ДРС и УФ-видимой спектроскопии. Анализ результатов ДРС, полученных для полидисперсных коллоидов, показывает, что несколько процентов от объемного содержания более крупных НЧ могут полностью скрыть присутствие более мелких. Представленные результаты могут быть чрезвычайно важны с точки зрения метрологии наночастиц и должны помочь понять экспериментальные данные, особенно тем, кто работает только с ДРС и/или UV-Vis.

Применение метода ДРС для определения размеров наночастиц стало объектом исследований также в работах [21,22].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Carvalho P., Felicio M., Santos N., Goncalves S. Application of Light Scattering Techniques to Nanoparticle Characterization and Development // *Frontiers in Chemistry*, 2018, N 6, pp 237-245.

- 2.Lim J., Yeap S., Che H., Low S. Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering // *Nanoscale Research Letters*, 2013, N 8, pp. 381-389
- 3.Aschinger A., Winter J. The application of dynamic light scattering to complex plasmas // *New Journal of Physics*, 2012, Vol. 14, pp. 342-356
- 4.Murdock R., Schrand A., Braidich-Stolle L., Schlager J. Characterization of Nanomaterial Dispersion in Solution Prior to In Vitro Exposure Using Dynamic Light Scattering Technique // *Toxicological Sciences*, 08, Vol. 101, N 2, pp. 239-253
- 5.Zaman M., Ang S., Singh S. Characterizing Nanoparticle Size by Dynamic Light Scattering // *Journal of Arkansas Academy of Sciences*, 2016, Vol. 70, N 41, pp. 255-259
- 6.Jans H., Xiong L., Austin L., Maes G. Dynamic Light Scattering as a Powerful Tool for Gold Nanoparticle Bioconjugation and Biomolecular Binding Studies // *Anal. Chem.*, 2009, Vol. 81, N 22, pp. 9425-9432
- 7.Kaszuba M., McKnight D., Connah M., Fraser K. Measuring sub nanometre sizes using dynamic light scattering // *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, Vol. 10, pp. 823-829
- 8.Couteau O, Roebben G. Comparison of Dynamic Light Scattering and Centrifugal Sedimentation for Nanoparticle Sizing. In Conference Proceedings: R. Tomellini, S. Fantechi, editors. Proceedings of the EuroNanoForum 2007, Nanotechnology in Industrial Applications. Luxembourg (Luxembourg): OPOCE; 2007. p. 66-68.
- 9.Zhou W., Mingxu S., Xiaoshu C. Advances in Nanoparticle Sizing in Suspensions: Dynamic Light Scattering and Ultrasonic Attenuation Spectroscopy // *KONA Powder and Particle Journal*, 2017, Vol. 17, pp. 68-182
- 10.Farkas N., Kramar J. Dynamic light scattering distributions by any means // *Journal of Nanoparticle Research*, 2021, N 5, pp. 225-231
- 11.Zhou W., Zhang J., Liu L., Xiaoshu C. Ultrafast image-based dynamic light scattering for nanoparticle sizing // *Review of Scientific Instruments*, 2015, Vol. 86, pp. 115107-115114
- 12.Maguire C., Rosslein M., Wick P., Prina-Mello A. Characterisation of particles in solution – a perspective on light scattering and comparative technologies // *Science and Technology of Advanced Materials*, 2018, Vol. 19, N 1, pp. 732-745
- 13.Adelantado C. New Metrological Approach for Sizing Silica Nanoparticles by Dynamic Light Scattering with Applicability to Various Food Samples // *Analytical Letters*, 2021, Vol. 51, N 11, pp. 1759-1768
- 14.Zimbone M., Baeri P., Calcagno L., Musumeci P. Dynamic Light Scattering on Bioconjugated Laser Generated Gold Nanoparticles // *PLoS ONE*, 2013, Vol. 9, N 3, pp. 137-148
- 15.Naveen J., Gajanan P., Ravindra M. Dynamic Light Scattering: Advantages and Applications // *Acta Scientific Nutritional Health*, 2019, Vol. 3, N 3, pp. 50-52
- 16.Badasan A., Mavric A., Cigic I., Bencik T. Polymer nanoparticle sizes from dynamic light scattering and size exclusion chromatography: the case study of polysilanes // *Soft Matter*, 2018, Vol. 14, pp. 4735-4740
- 17.Ruochen X., Batchelor C., Young N., Compton R. Electrochemical impacts complement light scattering techniques for *in situ* nanoparticle sizing // *Nanoscale*, 2019, Vol. 11, N 4, pp. 1720-1727
- 18.Al-Abed R., Potter P., Birch Q. Nanoplastics: adapting existing methods from microplastics and nanotechnology. Global Summit on Regulatory Science 2019, Stresa, N/A, ITALY, September 24 - 27, 2019, pp. 6-10
- 19.Levin A., Shmytkova E., Khlebtsov B. Multipolarization Dynamic Light Scattering of Nonspherical Nanoparticles in Solution // *Journal of Physical Chemistry*, 2021, Vol. 121, pp. 3020-3027
- 20.Tomaszewska E., Soliwoda K., Kadziola K., Tkach B. Detection Limits of DLS and UV-Vis Spectroscopy in Characterization of Polydisperse Nanoparticles Colloids // *Journal of Nanomaterials*, 2013, N 5, pp. 368-382
- 21.Xingchen Y., Chenhui Z., Ercuis P., Raja S. Structural diversity in binary superlattices self-assembled from polymer-grafted nanocrystals // *Nature Communications*, 2015, N 8, pp. 1-10

22.Fazal R., Qayyum I., Rehman R. Nanotechnology; A Great Innovation in Scientific Research and Technology-A Review // Journal of Nanomedicine and nanotechnology, 2019, Vol. 7, N 1, pp. 1051-1059

Информация об авторах

А.А. Алиева – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Исследование проблем катализа спектроскопическими методами» НАНА.

Information about the authors

A.A. Aliyeva – Ph.D., leading researcher laboratory "Study of problems of catalysis spectroscopic methods" of ANAS.

Садагат Талят кызы Алиева¹, Майа Махмуд кызы Гурбанова², Ильгар Гаджи оглы Аюбов³, Ариф Гасан оглы Гасанов⁴

^{1,2,3,4}Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан

¹ aliyeva@mail.ru;

² ilgar.ayubov@mail.ru

³ ilgar.ayubov@mail.ru;

⁴ aqasanov@mail.ru.

ИЗУЧЕНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ МОНОЭФИРОВ ЦИКЛОГЕКС-4-ЕН-1,2-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. В представленной статье изучены антимикробные и антифунгальные свойства синтезированных моноэфиров циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в отношении различных патогенных микроорганизмов. Показано, что полученные соединения обладают высокой антимикробной активностью в отношении грам-положительных, грам-отрицательных бактерий, а также грибов рода Кандида. Синтезированные соединения предложены в качестве местных антисептических препаратов.

Ключевые слова: антимикробная активность, микроорганизмы, рацематы и оптические активные изомеры, эвдизмическое соотношение

Sadagat Talyat gizi Aliyeva¹, Maya Mahmyd gizi Qurbanova², Ilgar Gaji ogly Ayubov³, Arif Gasan ogly Gasanov⁴

^{1,2,3,4}Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan, afina.aliyeva@mail.ru

¹ aliyeva@mail.ru;

² ilgar.ayubov@mail.ru

³ ilgar.ayubov@mail.ru;

⁴ aqasanov@mail.ru

STUDYING THE ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF MONOESTERS OF CYCLOHEX-4-ENE-1,2-DICARBOXYLIC ACID

Abstract. In the presented article, the antimicrobial and antifungal properties of synthesized monoesters of cyclohex-4-ene-1,2-dicarboxylic acid in relation to various pathogenic microorganisms were studied. The obtained compounds were shown to have high antimicrobial activity against gram-positive and gram-negative bacteria, as well as fungi of the *genus Candida*. Synthetic compounds have been proposed as local antiseptic preparations.

Keywords: antimicrobial activity, microorganisms, racemates and optically active isomers, eudysmic ratio

Около более половины используемых в настоящее время лекарств представляют собой хиральные соединения, и около 90% последних продаются как рацематы, состоящие из эквимольной смеси двух энантиомеров. Хотя они имеют одинаковую химическую структуру, большинство изомеров хиральных лекарств демонстрируют заметные различия в биологической активности, такой как фармакология, токсикология, фармакокинетика, метаболизм и т.д. Следовательно, важно способствовать хиральному разделению и анализу рацемических препаратов в фармацевтической промышленности, а также в клинике, чтобы исключить нежелательный изомер из препарата и найти оптимальное лечение и правильный терапевтический контроль для пациента [1].

В последние годы стереохимия приобретает первостепенное значение в фармацевтической практике [2]. В результате развития химических технологий, связанных с синтезом, разделением, идентификацией и анализом одного энантиомера, присутствующего в рацемическом соединении, несколько хиральных лекарств представлены в виде одного энантиомера для утверждения регулирующим органам. Вместо введения рацемического соединения один энантиомер всегда имеет лучшую селективность в отношении рецептора, что приводит к превосходному терапевтическому действию с меньшей метаболической нагрузкой и меньшими побочными эффектами. Ферменты, аминокислоты или сайты связывания давно признаны стереоселективными, что учитывается при разработке хиральных лекарств. Каждый энантиомер по-разному взаимодействует с рецептором, вызывает ответ по-разному, и эффективность энантиомера зависит от эвдизмического отношения, или эвдизмического индекса, или стереоспецифического индекса соединения.

В обзоре [3] представлена история первых важных хиральных препаратов, использованных для лечения заболеваний, и основа для понимания важности хиральности для биологической активности фармакологически активных лекарств.

В работе [4] сообщается, что примерно 25% лекарств продаются в виде рацематов или смесей диастереоизомеров. Такие стереоизомеры часто различаются по своей биологической активности и фармакокинетическим профилям, и использование таких смесей может способствовать побочным эффектам лекарственного средства, особенно если они связаны с неактивным или менее активным изомером. В последние годы стереохимия лекарств стала серьезной проблемой как для фармацевтической промышленности, так и для регулирующих органов. Авторы рассматривают значение стереоизомерии в антимикробных агентах и отмечают, что стереохимические соображения имеют значение для понимания взаимосвязей эффекта концентрации, селективности как в действии, так и в инактивации, а также для оценки способа действия на молекулярном уровне.

Сtereохимия включает изучение относительного пространственного расположения атомов, которые образуют структуру молекул, и манипуляции с ними. Важным разделом стереохимии является изучение хиральных молекул. Оптическая активность - это способность хиральной молекулы вращать плоскость плоскополяризованного света, измеренная с помощью поляриметра. Смесь равных частей энантиомеров называется рацемической модификацией. Процесс расщепления рацемата на чистые энантиомеры известен как разделение. В последнее время для лечения различных заболеваний используются различные оптически активные препараты. В этих лекарствах некоторые используются в виде смеси энантиомеров, а некоторые - в виде одного энантиомера. Для приготовления оптически активных препаратов обычно используются процессы рацемической модификации и разделения. Рацемическая модификация выгодна там, где рацематы имеют больше терапевтических преимуществ, чем отдельные изомеры. Разрешение обладает преимуществом, когда для лечения используется один энантиомер, потому что отдельные энантиомеры имеют менее сложный и более селективный фармакодинамический профиль по сравнению с рацемической смесью, поэтому имеют меньшие побочные реакции на лекарства, улучшенный терапевтический профиль, меньшую вероятность взаимодействия с лекарствами, чем рацемические смеси [5]

В работе [6] отмечается, что распознавание и различение хиральности как в природе, так и в искусственных системах зависит исключительно от пространственных эффектов. Однако недавние исследования показали, что перераспределение заряда в хиральных молекулах проявляет энантиоспецифическое предпочтение в ориентации электронного спина. Поэтому мы пришли к выводу, что индуцированная спиновая поляризация может влиять на энантиораспознавание посредством обменных взаимодействий. Здесь мы экспериментально показываем, что взаимодействие хиральных молекул с перпендикулярно намагниченным субстратом является энантиоспецифическим. Таким образом, один энантиомер адсорбируется предпочтительно, когда магнитный диполь направлен вверх, тогда как другой адсорбируется быстрее при противоположном выравнивании

намагниченности. Взаимодействие контролируется не магнитным полем как таковым, а скорее ориентацией электронных спинов, и открывает перспективы для отдельного подхода к разделению энантиомеров.

В еще одной работе [7] показано, что энантиомерные лекарства необходимы для лечения болезней, поскольку человеческий организм обладает поразительной хиральной селективностью. Почти 50% лекарств являются хиральными, но фармакологическая активность проявляется только в одном изомере, называемом эутомером, тогда как другой изомер, который является неактивным или менее активным, метаболизируется в организме другим путем. Этот токсичный изомер в рацемическом лекарственном средстве вызывает побочные эффекты, генетические нарушения или даже может вызвать смерть при приеме в высоких дозах. Таким образом, роль стереохимии в действии лекарственного средства привлекает все больше и больше внимания медицинской практики, и необходимо хорошо знать, чтобы принимать решения относительно использования одного энантиомера любого лекарственного средства. Большинство препаратов в настоящее время доступны в виде смеси энантиомеров. Для некоторых терапевтических средств один конкретный изомер хирального лекарственного средства дает лучшие фармакологические результаты в отношении органа-мишени, биодоступности в плазме тела, низкой токсичности и т.д. по сравнению с рацемической смесью этого лекарственного средства. В этой статье объясняется хиральность лекарств, стереохимия изомеров хиральных лекарств, подчеркивается разница в потенциальных биологических и фармакологических различиях между двумя энантиомерами лекарства и освещается новый метод увеличения растворимости *in vivo*, в частности, одного изомера. препарата, так что биодоступность эутомера может быть увеличена. Авторы отмечают, что это можно сделать с помощью поверхностно-активных веществ, которые инкапсулируют энантиомеры лекарств в различной степени за счет мицеллообразования..

Обобщая вышесказанные сообщения, можно сделать вывод о том, что стереоизомерный состав соединений и их биологическая активность находятся в непосредственной зависимости. Для исследования этой зависимости нами проведены испытания биологической активности синтезированных рацемических и оптически активных изомеров моноэфиров циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты [8-10].

Для изучения биологической активности, в частности антибактериальных и антифунгальных свойств рацемических и хиральных моноэфиров циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в качестве анализируемых веществ использовали: изопропиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (1), *n*-бутиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (2), изобутиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (3), циклогексильный моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (4), (-)-ментильный моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (5).

В качестве тест-культур использовали: грамположительные (золотистый стафилококк), грамотрицательные (синегнойная палочка, кишечная палочка) бактерии, а также дрожжеподобные грибы рода Кандида.

Золотистый стафилококк (*Staphylococcus aureus*) представляет собой вид шаровидных грамположительных бактерий из рода стафилококков. В настоящее время приблизительно 25–40 % населения являются постоянными носителями этой бактерии, которая может сохраняться на кожных покровах и слизистых оболочках верхних дыхательных путей¹. *Staphylococcus aureus* может вызывать широкий диапазон заболеваний, начиная с лёгких кожных инфекций до смертельно опасных заболеваний (пневмония, менингит, остеомиелит, эндокардит, сепсис). Этот вид бактерий до сих пор является одной из четырёх наиболее частых причин внутрибольничных инфекций, часто вызывая послеоперационные раневые инфекции.

Кишечная палочка (*Escherichia coli*) представляет собой вид грамотрицательных палочковидных бактерий, широко распространённых в нижней части кишечника человека и животных. Большинство штаммов *E. coli* являются безвредными, однако серотип O157:H7 может вызывать тяжёлые пищевые отравления у людей и животных. Непатогенные бактерии

E. coli, в норме в больших количествах населяющие кишечник, могут, тем не менее, вызвать развитие патологии при попадании в другие органы или полости человеческого тела (перитонит, кольпит и др.)

Синегнойная палочка (*Pseudomonas aeruginosa*) представляет собой вид грамотрицательных подвижных палочковидных бактерий. Обитает в воде, почве, условно патогенна для человека и является возбудителем некоторых инфекционных заболеваний у человека. Лечение затруднительно ввиду ее высокой устойчивости к антибиотикам.

Дрожжеподобные грибы рода Кандида (*Candida albicans*) представляет собой форму дрожжеподобных грибов вида диплоидного грибка, способных к спариванию и является возбудителем ряда инфекционных заболеваний у человека, которые передаются через рот и гениталии. *Candida albicans* при нормальных обстоятельствах присутствует у 80% людей, не вызывая болезней, хотя чрезвычайное увеличение его количества вызывает кандидоз, часто наблюдающийся у пациентов с иммунодефицитом.

Изучение антимикробной активности вышеуказанных соединений проводились в сравнении с известными бактерицидными препаратами, широко применяемыми в медицинской практике, такими как этанол, риванол, фурациллин, карболовая кислота, хлорамин.

Антимикробную активность синтезированных веществ изучали дисперсионно-контактным методом, т.е. методом серийных разведений в отношении различных вышеуказанных микроорганизмов.

Для этого 1%-ный спиртовой раствор исследуемого вещества разводили в дистиллированной воде до различных концентраций. Затем в каждую пробирку с испытуемым веществом высевали 0.1 мл тест-культуры, содержащей 900 тысяч микробных тел в 1 мл. Высевы делались через 10, 20, 30, 40, 60 мин (время экспозиции). Степень разведения соединений составляла 1:100, 1:200, 1:400, 1:800 и 1:3200 соответственно.

В качестве питательных сред использовали МПА pH 7.2–7.4 для бактерий и среду Сабуро для грибов. Длительность инкубации в термостате для бактерий была 18–24 ч. при 37⁰С, для грибов 1–10 дней при 28⁰С.

Результаты испытаний антимикробной активности анализируемых соединений и контрольных препаратов представлены на рис. 1-4

Исследования показали, что синтезированные нами моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты обладают достаточно высокой активностью в отношении практически всех исследованных нами бактерий и грибов. Можно заметить, что синтезированные соединения наиболее активно подавляют рост синегнойной палочки и дрожжеподобных грибов Кандида, в частности изопропиловой моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты практически полностью подавляет рост синегнойной палочки даже при высоких степенях разведения. Вышеуказанный изопропиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты оказывает губительное воздействие при степенях разведения 1:100 и 1:200 уже в течение 10 минут, а при степенях разведения 1:400 и 1:800 для достижения этой цели затрачивается более длительное время, соответственно 20 и 40 минут. Аналогичный эффект изопропиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты проявляет и в отношении других исследованных бактерий и грибов, в частности кишечной палочки и грибов Кандида, но при этом вышеуказанное соединение полностью подавляет рост синегнойной палочки, как уже было отмечено выше.

н-Бутиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты обладает меньшей антимикробной активностью по сравнению с его изопропиловым аналогом. Это отчетливо наблюдается в отношении золотистого стафилококка и синегнойной палочки. Что же касается кишечной палочки и грибов Кандида, то в этом направлении можно сказать, что н-бутиловый моноэфир проявляет такой же эффект, как и изопропиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты.

Изобутиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты более активен по сравнению с н-бутиловым моноэфиром, однако несколько уступает изопропиловому

моноэфиру. Так, в отношении синегнойной палочки он проявляет антимикробный эффект в течение 10 минут при степени разведения 1:400 и в течение 20 минут при степени разведении 1:800.

Циклогексильный моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты по своей активности не уступает изобутиловому моноэфиру, однако по сравнению с изобутиловым моноэфиром в отношении кишечной палочки при степенях разведения 1:400 и 1:800 ему требуется более длительное время для достижения воздействия на бактерии.

Ментильный моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты, пожалуй, является наиболее активным из всех исследованных соединений, в частности он оказывает губительное воздействие на все использованные тест-культуры, причем его активность наблюдается при всех степенях разведения, за исключением степени разведения 1:800, при которой его активность не наблюдается.

Целью наших исследований было сравнение антимикробной активности синтезированных соединений в зависимости от их формы (рацемической или оптически активной), а также сравнение их биологической активности с контрольными препаратами. Результаты этих исследований представлены на рисунках 1–4.

На рисунке 1 показано сравнение антимикробной активности изопропилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в рацемической и оптически активной форме, а также этилового спирта в отношении золотистого стафилококка.

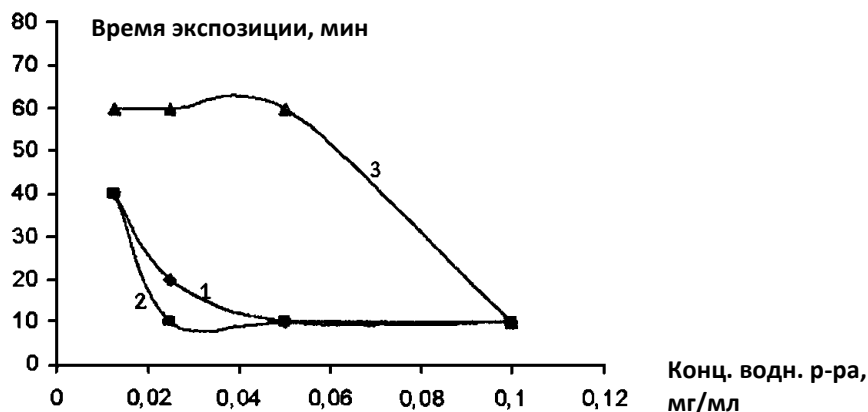


Рисунок 1. Сравнение антимикробной активности изопропилового моно-эфира циклогекс-4ен-1,2-дикарбоновой кислоты в рацемической (1) и оптически активной (2) форме и этилового спирта (3) в отношении золотистого стафилококка

Как видно, из рисунка 1, синтезированное нами соединение обладает большей антимикробной активностью, чем контрольный препарат. Отметим, что оптически активный изопропиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты проявляет больший антимикробный эффект, чем его рацемический аналог. Наглядно это можно увидеть, сравнивая кривые 1, 2 и 3, на которых видно, что при степени разведения 1:200 (концентрация 0,05 мг/мл) время экспозиции для контрольного препарата (этанола) составляет 60 минут, тогда как для рацемической и оптической форм синтезированного изопропилового моноэфира требуется около 10 минут. При увеличении степени разведения до 1:400 (концентрация 0,025 мг/мл) время экспозиции для рацемического изомера составляет 20 минут, а для оптически активного изомера всего 10 минут. Лишь, при более высоких степенях разведения время экспозиции для обоих изомерных форм синтезированного соединения одинаково и составляет 40 минут, но все равно меньше, чем для контрольного препарата.

На рисунке 2 приведено сравнение антимикробных свойств изопропилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в рацемической и оптически активной форме и этилового спирта в отношении кишечной палочки.

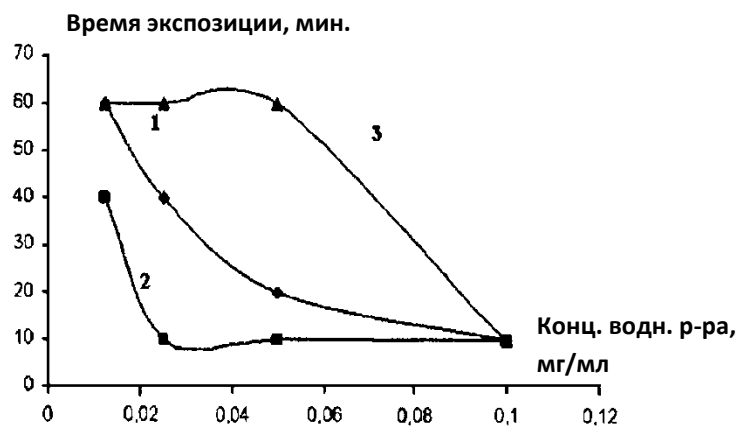


Рисунок 2. Сравнение антимикробной активности изопропилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты в рацемической (1) и оптически активной форме (2) и этилового спирта (3) в отношении кишечной палочки

Из рисунка 2 следует, что оптически активный изопропиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты является более активным в отношении кишечной палочки, чем контрольный препарат и его рацемический аналог. Это подтверждается тем, что по мере разбавления (увеличении степени разведения) время экспозиции для рацемической и оптически активной формы, а также для контрольного препарата изменяется неодинаково. Если при концентрации 0.1 мг/мл (степень разведения 1:100) для всех из трех испытуемых образцов одинакова и составляет 10 минут, то по мере разбавления для контрольного препарата время экспозиции резко возрастает и достигает 60 минут, для рацемического изомера оно составляет 20 минут при концентрации 0.05 мг/мл, 40 минут при концентрации 0.025 мг/мл и 60 минут при концентрации 0.0125 мг/мл соответственно, а для оптически активного изопропилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты оно находится в пределах 10 минут при концентрациях 0.05 и 0.025 мг/мл и возрастает до 40 минут при степени разведения 1:800.

Для более эффективного сравнения антимикробных свойств синтезированных соединений в качестве образца для сравнения также исследовали *n*-бутиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты и проводили сравнение его антимикробных свойств в совокупности с рацемическим изомером и контрольным препаратом (этанолом).

На рисунке 3 представлена сравнительная характеристика антимикробных свойств *n*-бутилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты и этилового спирта в отношении синегнойной палочки.

Как видно из рисунка 3, губительное воздействие на синегнойную палочку быстрее всех оказывает оптически активный *n*-бутиловый моноэфир циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты, а его рацемический аналог более активный, чем контрольный препарат. Можно заметить, что график зависимости времени экспозиции от концентрации водного раствора исследуемых соединений для *n*-бутилового моноэфира практически представляет собой прямую, что говорит о том, что при всех степенях разбавления время экспозиции не меняется и составляет 10 минут, т.е. в течение этих десяти минут исследуемое соединение уничтожает бактерии синегнойной палочки полностью.

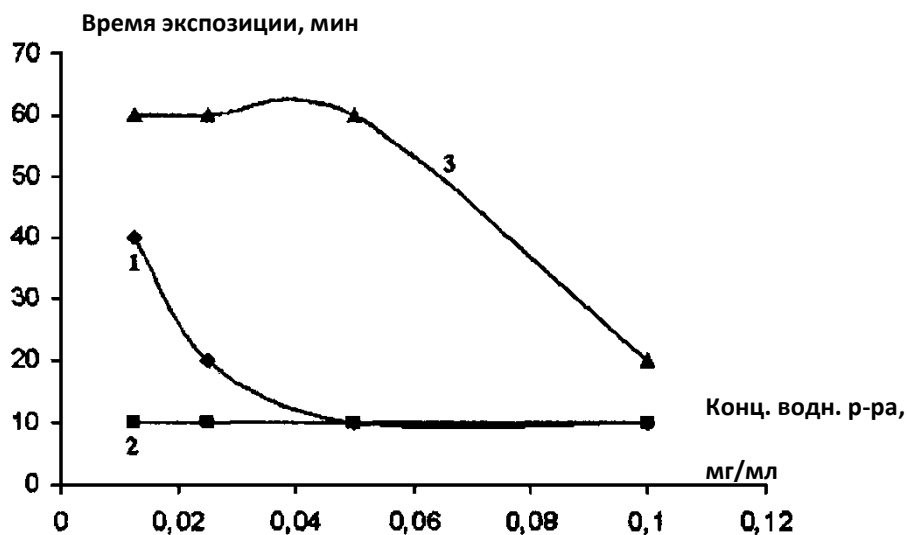


Рисунок 3 Сравнительная характеристика антимикробных свойств н-бутилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты (рацемический изомер 1 и оптически активный изомер 2) и этилового спирта (3) в отношении синегнойной палочки

Сравнивая активность рацемического изомера этого моноэфира и контрольного препарата, можно заключить, что для этанола требуется значительно большее время, чем для оптически недеятельного изомера. Так, при степени разбавления 1:200, 1:400 и 1:800 время экспозиции для этанола составляет около часа, тогда как для рацемического изомера 10 минут при концентрации 0,05 мг/мл, 20 минут при концентрации 0,025 мг/мл и 40 минут при концентрации 0,0125 мг/мл соответственно.

На рисунке 4 показано сравнение антимикробных свойств н-бутилового моноэфира циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты и этанола в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида.

Из рисунка 4 следует, что синтезированный моноэфир как в рацемической, так и в оптически активной форме доминирует над контрольным препаратом. Как видно из рисунка 4, при концентрации 0,1 мг/мл активность всех трех исследуемых образцов одинакова, тогда как при более высоких степенях разведения для этанола время экспозиции резко возрастает и составляет 60 минут, а для изомеров синтезированного моноэфира оно меняется плавно. Так, при концентрации 0,05 т 0,025 мг/мл рацемический изомер еще может конкурировать с оптически активным изомером, а уже при концентрации 0,0125 мг/мл для оптически активного изомера требуется лишь 20 минут, в то время как для рацемического изомера время экспозиции составляет 40 минут.

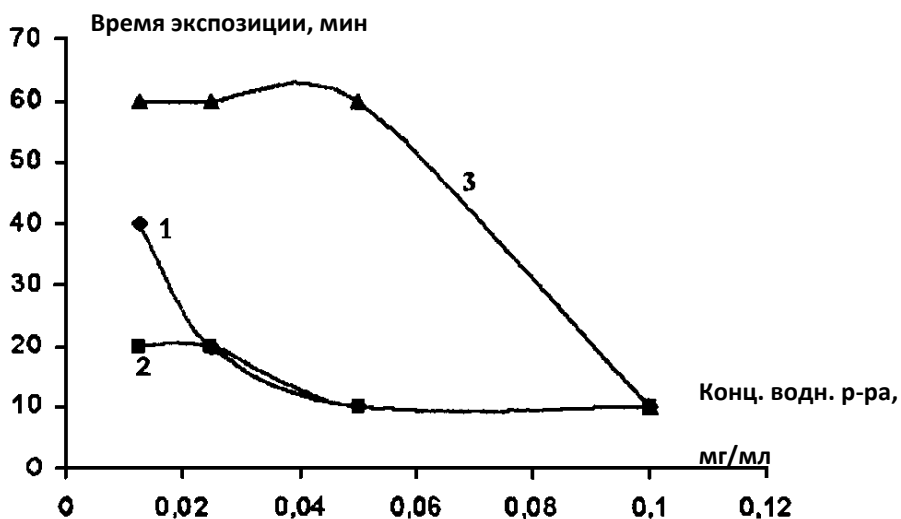


Рисунок 4. Сравнение антимикробных свойств н-бутилового моноэфира циклогексендикарбоновой кислоты (рацемический изомер (1) и оптически активный изомер (2) и этанола (3) в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что синтезированные моноэфиры циклогекс-4-ен-1,2-дикарбоновой кислоты являются эффективными компонентами для подавления жизнедеятельности исследуемых бактерий и грибов, причем их активность гораздо выше, чем у контрольных препаратов, за исключением хлорамина.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Nguyen L., Chuong P-H. Chiral Drugs: An Overview // *Int J Biomed Sci.* 2006, Vol. 2, N 2, pp. 85–100.
2. Peepliwalla A., Baqsade S., Bonde C. A Review: Stereochemical consideration and eudismic ratio in chiral drug development // *J. Biomed. Sci. and Res.*, 2010, Vol. 2, N 1, pp. 29-43
3. Leffingwell John C., Chirality and Bioactivity // *J. of: Pharmacology*, 2003, N 6, pp. 1-29
4. Hutt A.J., O-Grady J. Drug chirality: a consideration of the significance of the stereochemistry of antimicrobial agents // *J. Antimicrob. Chemother*, 1996, Vol. 37, N 1, pp. 7-32
5. Baregama C. Stereochemistry- racemic modification, resolution, and its importance with recently used optically active drugs // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2018, Vol. 11, N 1, pp. 3-12
6. Banerjee K., Ben-Dor Q., Tassinari F., Capua E. Separation of enantiomers by their enantiospecific interaction with achiral magnetic substrates // *Science*, 2018, Vol. 360, N 7, pp. 1331-1334
7. Singh N., Sharma L. Enantioseparation of D- and L- isomers of Chiral Drugs for Improving their Bioavailability: Some Techniques Including Micellization with Gemini Surfactants // *Indian Journal of Pharmaceutical Education*, 2018, Vol. 52, N 3, pp. 39-46
8. Гасанов А.Г., Аюбов И.Г., Бабаева Р.З. Исследование биологической активности моноэфиров циклогексен- и 2(3)-метилциклогексендикарбоновой // *Азерб. Хим. Журнал.* 2008. № 4. с. 127-129
9. Гасанов А.Г. Синтез и применение моноэфиров циклогексен- и бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты / *Ж. Орг. Химии.* 2008. Т. 44. вып. 12. с. 1782-1785
10. Аюбов И.Г. (4+2)-Циклоприсоединение алифатических 1,3-диенов C₄-C₅ ряда с различными диенофилами // *Азерб. Хим. Журнал.* 2008. № 1. с. 185-189.

REFERENCES

1. Nguyen L., Chuong P-H. Chiral Drugs: An Overview // *Int J Biomed Sci.* 2006, Vol. 2, N 2, pp. 85–100.
2. Peepliwalla A., Baqsade S., Bonde C. A Review: Stereochemical consideration and eudismic ratio in chiral drug development // *J. Biomed. Sci. and Res.*, 2010, Vol. 2, N 1, pp. 29-43
3. Leffingwell John C., Chirality and Bioactivity // *J. of: Pharmacology*, 2003, N 6, pp. 1-29.
4. Hutt A.J., O-Grady J. Drug chirality: a consideration of the significance of the stereochemistry of antimicrobial agents // *J. Antimicrob. Chemother*, 1996, Vol. 37, N 1, pp. 7-32
5. Baregama C. Stereochemistry- racemic modification, resolution, and its importance with recently used optically active drugs // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*, 2018, Vol. 11, N 1, pp. 3-12.
6. Banerjee K., Ben-Dor Q., Tassinari F., Capua E. Separation of enantiomers by their enantiospecific interaction with achiral magnetic substrates // *Science*, 2018, Vol. 360, N 7, pp. 1331-1334.
7. Singh N., Sharma L. Enantioseparation of D- and L- isomers of Chiral Drugs for Improving their Bioavailability: Some Techniques Including Micellization with Gemini Surfactants // *Indian Journal of Pharmaceutical Education*, 2018, Vol. 52, N 3, pp. 39-46.

8. Gasanov A.G., Ayubov I.G., Babaeva R.Z. Issledovanie biologicheskoy aktivnosti monoefirov ciklogeksen- i 2(3)-metilciklogeksendikarbonovoj // Azerb. Him. ZHurnal. 2008. № 4. s. 127-129.

9. Gasanov A.G. Sintez i primeneniye monoefirov ciklogeksen- i biciklo(2.2.1)-gept-5-en-2,3-dikarbonovoj kisloty / ZH. Org. Himii. 2008. T. 44. vyp. 12. s. 1782-1785.

10. Ayubov I.G. (4+2)-Cikloprisoedineniye alifaticheskikh 1,3-dienov S4-S5 ryada s razlichnymi dienofilami // Azerb. Him. ZHurnal. 2008. № 1. s. 185-189.

Информация об авторах

С.Т. Алиева – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАНА;

М.М. Гурбанова – научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАНА;

И.Г. Аюбов – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАНА;

А.Г. Гасанов – доктор химических наук, профессор лаборатории «Циклоолефины» института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАНА.

Information about the authors

S.T. Aliyeva – Ph.D., leading researcher laboratory "Cycloolefins" Institute of Petrochemical Processes. Yu.H. Mammadaliyev ANAS;

M.M. Qurbanova – researcher laboratory "Cycloolefins" Institute of Petrochemical Processes. Yu.H. Mammadaliyev ANAS;

I.G. Ayyubov – Ph.D. researcher laboratory "Cycloolefins" Institute of Petrochemical Processes. Yu.H. Mammadaliyev ANAS;

A.G. Gasanov – Doctor of Chemistry, Professor laboratory "Cycloolefins" Institute of Petrochemical Processes. Yu.H. Mammadaliyev ANAS.

Рена Ахад гызы Асадова

*Институт Нефтехимических процессов Национальной Академии Наук
Азербайджана, Баку, Азербайджан, r.asadova88@mail.ru.*

СТИМУЛЯТОРЫ РОСТА РАСТЕНИЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Аннотация. В статье представлены перспективы применения стимуляторов роста растений и удобрений для сельскохозяйственных продуктов. Установлен стимулирующий эффект комплексных соединений и солей органических кислот на рост семян помидора. Синтез соединений осуществлен в Институте Нефтехимических процессов НАНА, а эксперименты проведены в Научно-Исследовательском Институте Овощеводства.

Ключевые слова: стимуляторы роста растений, органические и нефтяные кислоты, мелиорация, соли кислот

Rena A. gizi Asadova

*Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Baku, Azerbaijan, r.asadova88@mail.ru.*

Abstract. The article presents the prospects for the use of plant growth stimulants and fertilizers for agricultural products. The stimulating effect of complex compounds and salts of organic acids on the growth of tomato seeds has been established. The synthesis of the compounds was carried out at the Institute of Petrochemical Processes of ANAS, and the experiments were carried out at the Scientific Research Institute of Vegetable Growing.

Keywords: plant growth stimulants, organic and petroleum acids, melioration, acid salts

PLANT GROWTH STIMULANTS BASED ON ORGANIC ACIDS

В Институте Нефтехимических процессов НАНА использованы фракция природной нефтяной кислоты (ПНК), выкипающая в интервале 80-180⁰С и кислоты, образующиеся при гидролизе подсолнечного масла. Осуществлен синтез комплексов нефтяной кислоты с триэтаноломином и изобутиламином, а также натриевых солей ПНК и кислот подсолнечного масла. Изучены физико-химические свойства синтезированных солей и комплексных соединений. Так, семена, смаченные в растворе комплекса триэтаноламина с ПНК дают 100 %-ное прорастание. Показано, что 0,0001%- ные растворы комплекса триэтаноламина с ПНК, взятые в качестве контрольного варианта (обычная оросительная вода) по сравнению с другими растворами оказывают больший эффект на рост зеленой биомассы рассады помидора, а также на урожайность.

Введение. В связи с ростом населения и изменением климата уменьшается урожайность овощных растений, что требует все большего внимания к этой области. [1-4]. Одним из перспективных методов повышения устойчивости растений к влиянию окружающей среды является использование ростовых веществ растений – стимуляторов. Регуляторы роста растений – это органические соединения, добавляемые в небольших количествах и оказывающие влияние на рост и развитие растений [5,6]. Во многих странах 50-80 % сельскохозяйственных растений возделывают с помощью регуляторов роста. [7,8]. Стимуляторы, оказывая влияние на корневую и ствольную систему растений, укрепляют их устойчивость к различным изменениям климата и повышают урожайность [9-11]. Стимуляторы при низких концентрациях регулируют целый ряд метаболических процессов, повышают сопротивление растений к различным негативным эффектам окружающей среды (засухе, повышенной или пониженной влажности, радиационному излучению, гербицидам и

фунгицидам). Стимуляторы, проникая в эндоспермины семян растений, стимулируют синтез гидролитических ферментов. Они также повышают быстрого роста ростков растений, развития, созревания плодов, а также становятся причиной повышения урожайности.

Одной из важнейших задач является создание базы ростовых веществ в республике. В этой связи в Институте Нефтехимических процессов НАНА имени академика Ю.Г. Мамедалиева проведены систематические исследования по целому ряду направлений и получены определенные результаты.

Впервые осуществлен синтез растворимых в воде солей ПНК и проведены испытания этих веществ в качестве стимуляторов частичного роста семян растений. Так, известно о положительном эффекте нефти на рост растений и это свойство относится и к нефтяным кислотам [12]. Богатство азербайджанских нефтей содержанием этих кислот создает возможность синтеза стимуляторов на основе местного сырья.

Лабораторные и полевые испытания натриевых, калиевых и аммониевых солей, полученных на основе первой фракции ПНК выявили их стимулирующую способность для растений и полученные первые результаты показывают широкие перспективы для их применения в сельском хозяйстве [9-11].

С целью легкого подхода к сырьевым ресурсам в направлении получения стимуляторов нефтяного происхождения осуществлен синтез целого ряда растворимых в воде соединений на основе ПНК и проведены их испытания в качестве стимуляторов растений. Установлено, что при замачивании семян растений в 0,001-0,0001 %-ных растворах этих веществ в течение определенного времени прорастание посаженного контрольного препарата происходит быстрее и процент прорастания гораздо высокий. Корневая система растений возрастает на 70-80%, что приводит к росту посаженных на участке растений и повышению урожайности. Исследования, проведенные при добавлении органических солевых растворов к семенам помидора, кукурузы и гороха показали, синтезированные соединения являются эффективными ростовыми веществами [15].

Следует отметить, при посадке смачивание семян и рассады этими соединениями проявляет положительный эффект, однако в период вегетации повторное добавление этих веществ оказывает негативный эффект на рост растений. Поэтому в период развития растений повторное добавление этих веществ является нецелесообразным.

В продолжении исследований изучено влияние растворимых в воде солей и комплексных соединений ПНК, а также солей, синтезированных на основе кислот растительного масла на семена помидора, входящих в генофонд Научно-Исследовательского Института Овощеводства

Цель работы: Основной целью исследования является создание стимуляторов роста. Для этой цели изучено влияние синтезированных веществ на количество проросших семян помидора, их рост и урожайность .

Материалы и методика исследования: В Институте Нефтехимических процессов НАНА осуществлен синтез растворимых в воде солей и комплексных соединений нефтяной кислоты, полученных на основе полностью очищенных от фенола и свободных углеводородов нефтяной кислоты, а также солей, синтезированных на основе смеси кислот, выделенных в результате гидролиза кислот растительных масел и изучено их влияние на семена помидора. С этой целью были проведены следующие работы:

1. Получение фракции ПНК, выкипающей в пределах 80-180⁰С МПа и кислот гидролиза подсолнечного масла;
2. Изучение физико-химических показателей полученных кислот;
3. Синтез натриевой соли ПНК с кислотным числом 270 мг КОН/г;
4. Синтез комплексов ПНК с кислотным числом 270 мг КОН/г с триэтаноламином (ТЕА) и изобутиламином (ІВА);
5. Синтез натриевой соли смеси кислот, полученных при гидролизе растительного масла;

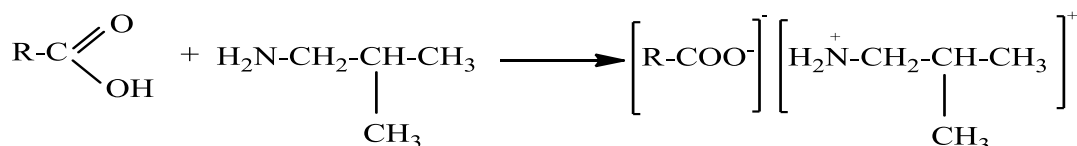
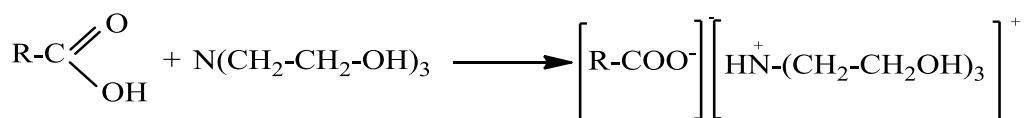
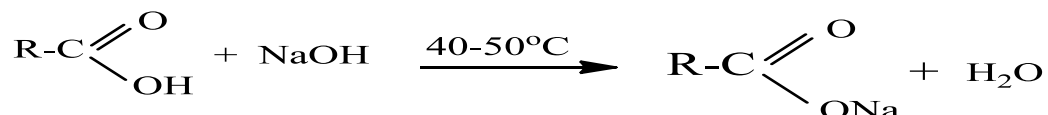
6. Изучение физико-химических показателей синтезированных солей и комплексных соединений;

7. Приготовление 0,001-0,0001 %-ных растворов синтезированных солей и комплексных соединений;

8. Исследование полученных растворов в качестве стимуляторов роста растений.

Для синтеза соли и комплексных соединений ПНК в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и нагревателем добавляют расчетное количество нефтяной кислоты и при температуре 40-50⁰С к кислоте добавляют соответствующее количество 20 % раствора, добавляют ТЕА или İВА, перемешивают в течение 20-30 минут. Синтез натриевой соли смеси кислот, полученных при гидролизе растительных масел (GYT) получают аналогичным методом.

Реакция протекает по следующей схеме:



R- первая фракция ПНК (интервал кипения 80-180⁰С)

Изучены физико-химические показатели синтезированных солей и комплексных соединений органических кислот, их строение подтверждено спектральными методами.

Физико-химические показатели ПНК с кислотным числом 270 мг КОН/г представлены в табл. 1

Таблица 1.

Физико-химические показатели ПНК с к.ч. 270 мг КОН/г

Вещество	Интервал кипения, ⁰ С	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Показатель преломления n ²⁰ _D
ПНК с к.ч. 270	80-180	951.5	1,4672

Физико-химические показатели 0,001-0,0001 %-ных растворов солей и комплексов ПНК показаны в табл. 2

Таблица 2.

Физико-химические показатели растворов соединений ПНК

Образцы	Концентрация, %	Плотность, г/см ³ , 20 ⁰ С	Показатель преломления η _D ²⁰	pH	Температура застывания, °С
Комплекс ПНК с ТЕА	0,0001	0.9983	1.0031	7.5	-6
Комплекс ПНК с İВА	0,0001	0.9981	1.3331	7.1	-8
Na соль ПНК	0,0001	0.9990	1.3335	7.3	-4

Комплекс ПНК с ТЕА	0,001	0.9981	1.0031	7.5	-8
Комплекс ПНК с İBA	0,001	0.9991	1.3330	7.1	-10
Na соль ПНК	0,001	0.9969	1.3333	7.3	-4

Физико-химические показатели ГYТ представлены в табл. 3.

Таблица 3.

Физико-химические показатели ГYТ

Растительные масла	Кислотное число, мг КОН/г	Средняя молекулярная масса	Иодное число, 100 г J/г вещества	Плотность кг/м^3 d_4^{20}	Показатель преломления η_D^{20}
Подсолнечное масло	138	269	107	9010	1.4673

Физико-химические показатели 0,001 и 0,0001 %-ных растворов натриевых солей ГYТ показаны в табл. 4

Таблица 4.

Физико-химические показатели 0,001 и 0,0001 %-ных растворов натриевых солей ГYТ

Растительные масла	Концентрация, %	Плотность, г/см^3 20°C	Показатель преломления η_D^{20}	pH	Температура застывания, $^\circ\text{C}$
Подсолнечное масло	0,0001	0.9987	1.3330	7.0	-6
	0,001	0.9983	1.3331	7.0	-6

Изучены свойства электрической проводимости использованных 0,001 и 0,0001%-ных растворов и полученные результаты представлены в табл. 5

Таблица 5.

Свойства электрической проводимости использованных 0,001 и 0,0001%-ных растворов

	Вещество	Концентрация %	R, Ом	ρ , Ом·м	χ , S/sm
1	Комплекс ПНК с к.ч. 270 с ТЕА	0,0001	$3.3 \cdot 10^3$	$6.6 \cdot 10^2$	$1.51 \cdot 10^{-5}$
2	Комплекс ПНК с к.ч. 270 с İBA	0,0001	$3.0 \cdot 10^3$	$6.0 \cdot 10^2$	$1.66 \cdot 10^{-3}$
3	Na соль ПНК к.ч. 270	0,0001	$1.56 \cdot 10^4$	$7.8 \cdot 10^4$	$1.28 \cdot 10^{-5}$
4	Na соль ГYТ	0,0001	$3.3 \cdot 10^3$	$6.6 \cdot 10^2$	$1.51 \cdot 10^{-5}$
5	Комплекс ПНК с к.ч. 270 с ТЕА	0,001	$4.0 \cdot 10^3$	$8.0 \cdot 10^2$	$1.25 \cdot 10^{-5}$
6	Комплекс ПНК с к.ч. 270 с İBA	0,001	$3.6 \cdot 10^3$	$7.2 \cdot 10^2$	$1.38 \cdot 10^{-3}$
7	Na соль ПНК к.ч. 270	0,001	$1.4 \cdot 10^5$	$2.8 \cdot 10^4$	$3.6 \cdot 10^{-7}$
8	Na соль ГYТ	0,001	$3.9 \cdot 10^3$	$7.8 \cdot 10^2$	$1.28 \cdot 10^{-5}$
9	Дистиллированная вода	-	$5.8 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$8.3 \cdot 10^{-6}$

Строение синтезированных комплексов и солей подтверждено ИК-спектроскопией, спектры сняты на приборе ALPHA IQ – Fugue немецкой фирмы BRUKER.

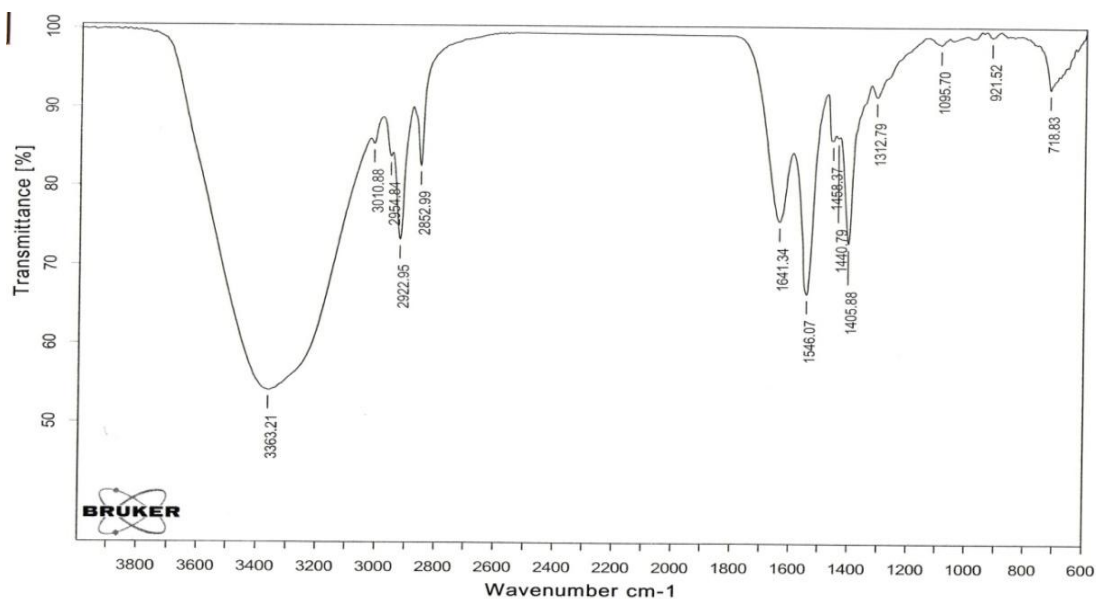


Рисунок 1. ИК-спектр натриевой соли GYT

В ИК-спектре натриевой соли GYT обнаруживаются следующие полосы поглощения: математические колебания связи C-H CH_2 группы (718 см^{-1}); деформационные колебания связи C-H группы $\text{HC}=\text{CH}$ (921 см^{-1}); связь C-O (1095 см^{-1}); деформационные колебания связи C-H в группах CH_3 , CH_2 и CH (1312 , 1405 , 1440 , 1458 см^{-1}); валентные колебания связи C-H групп CH_3 , CH_2 и CH (2852 , 2922 , 2954 см^{-1}); валентные колебания связи C-O группы COO^- (1641 , 1546 см^{-1}); валентные колебания связи C-H в группе $-\text{HC}=\text{CH}-$ (3010 см^{-1}); валентные колебания группы OH (3363 см^{-1}).

Анализ ИК-спектров GYT и полученных на ее основе натриевых солей, что полосы поглощения валентных и деформационных колебаний, характерные кислотным функциональным группам (COOH , $\text{C}=\text{O}$ 938 , 1708 см^{-1}) практически исчезают и в области, соответствующей связи C-O соли COO^- (1641 , 1546 см^{-1}) образуются новые полосы поглощения, что объясняется замещением атома водорода карбоксильной группы на атом натрия в результате образования соли.

Также были сняты ИК-спектры ПНК, ее натриевой соли, комплекса ПНК с IVA и комплекса ПНК с TEA и изучено их строение.

В ИК-спектре ПНК наблюдаются полосы поглощения валентные колебания карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) при (1702 см^{-1}); валентные колебания карбоксильной группы (COOH) при (2668 см^{-1}), деформационные колебания кислотной гидроксильной группы (OH) при (935 см^{-1})

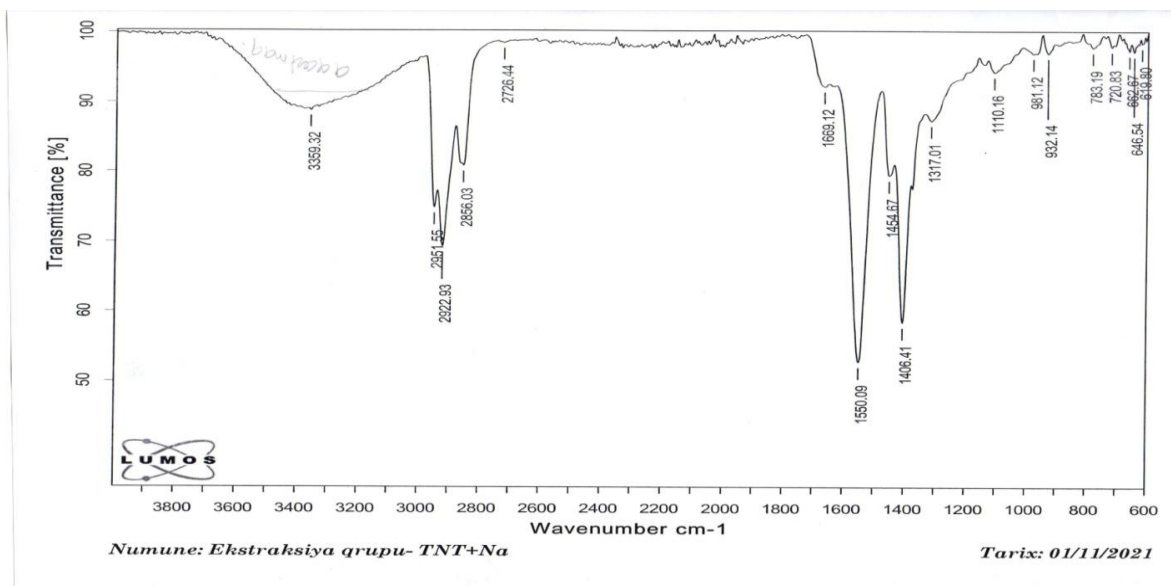


Рисунок 2. ИК-спектр натриевой соли ПНК

В ИК-спектре натриевой соли первой фракции ПНК наблюдаются следующие полосы поглощения: 932 см^{-1} – С-Н связь нефтенового кольца; 1110 см^{-1} связь С-О; $1317, 1406, 1454\text{ см}^{-1}$ – деформационные колебания связи С-Н групп CH_2, CH_3 ; $1550, 1669\text{ см}^{-1}$ – связь С-О группы; $2856, 2922, 1951\text{ см}^{-1}$ валентные колебания связи С-Н групп CH_3, CH_2 и СН. Из спектров отчетливо видно, полосы поглощения валентных и деформационных колебаний, характерные кислотным функциональным группам практически полностью исчезают и образуется полоса поглощения натриевой соли кислоты. Это связано с полным замещением атома водорода карбоксильной группы на атом натрия в результате образования соли.

В ИК-спектре комплекса ПНК с İBA наблюдаются следующие полосы поглощения: $657, 700, 803, 875, 925\text{ см}^{-1}$ – связь С-Н; $1023, 1091, 1167, 1192, 1218\text{ см}^{-1}$ – С-О связь; $1311, 1394, 1461, 2869, 2922, 2952\text{ см}^{-1}$ – деформационные и валентные колебания связи С-Н групп CH_3, CH_2 и СН; $1535, 1627\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи С-О группы COO^- ; $2597, 2687\text{ см}^{-1}$ – аммонийная полоса; $1535, 1627\text{ см}^{-1}$ – COO^- группа, а отсутствие аммониевых полос в области $2597, 2687\text{ см}^{-1}$ показывает образование аммониевой соли. Анализ спектров ПНК и синтезированного комплекса ПНК с İBA показывает, что в спектре ПНК полосы поглощения, характерные кислоте в области $1702, 935\text{ см}^{-1}$ исчезают, и появляются новые полосы поглощения в областях $2597, 2687, 1535, 1627\text{ см}^{-1}$. Это показывает образование аммониевого комплекса.

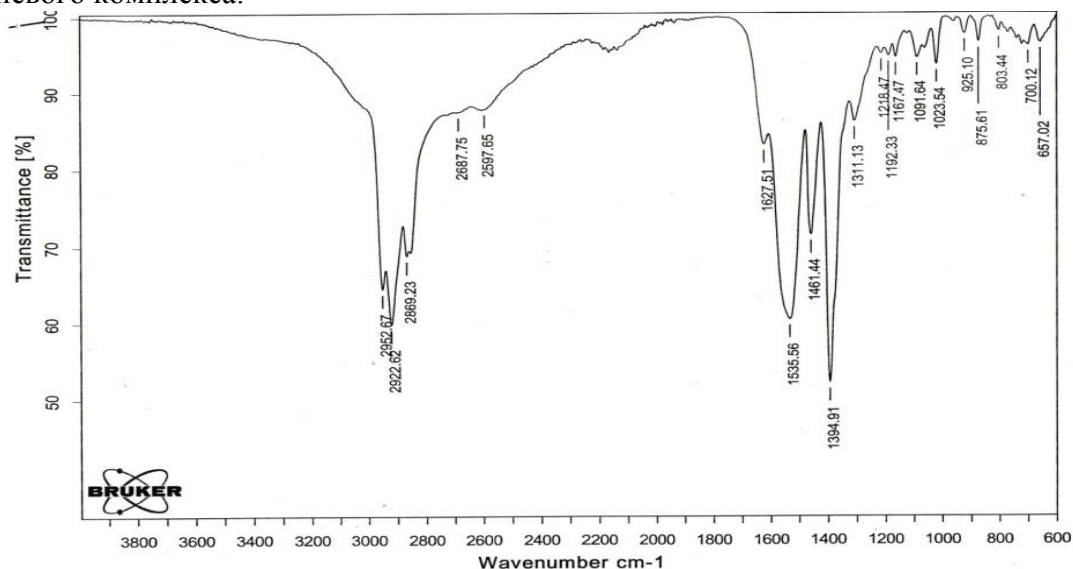


Рисунок 3. ИК-спектр ПНК с İBA

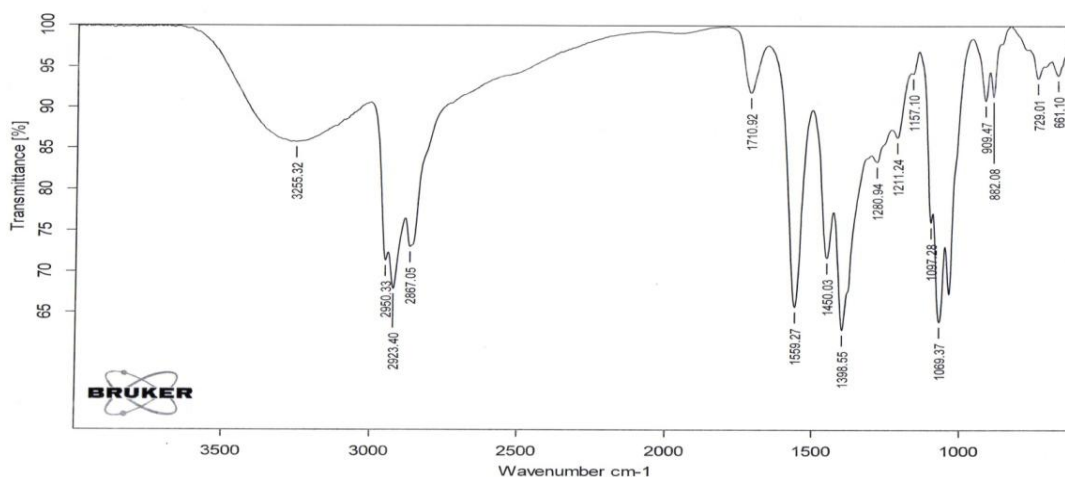


Рисунок 4. ИК – спектр комплекса ПНК с – ТЕА

В ИК-спектре комплекса ПНК с ТЕА наблюдаются следующие полосы поглощения: 729 см^{-1} – маятниковые колебания связи С-Н группы CH_2 ; 909 см^{-1} кислотной группы – COOH ; $1035, 1069, 1097\text{ см}^{-1}$ – валентные колебания связи С-О группы COH ; 1710 см^{-1} связь C=O из кислоты; 1559 см^{-1} полоса, характерная карбоксилатному иону ($-\text{COO}^-$); $1211, 1280\text{ см}^{-1}$ валентные колебания связи третичного амина С-N; $1398, 1450, 2867, 2923, 2950\text{ см}^{-1}$ – деформационные и валентные колебания связи С-Н групп CH_3, CH_2 и CH .

Полосы поглощения, характерные кислотным группам исчезают, образуются полосы, свойственные комплексной соли.

Продолжение исследований осуществлено в НИИ Овощеводства. Проведено два опыта.

Опыт 1. С целью исследования биологической активности приготовленных 0,001 и 0,0001%-ных растворов семена помидора выдерживали при комнатной температуре ($20-22^\circ\text{C}$) в течение 24 ч. Испытания проводили над семенами помидора в чашках Петри и помещали в каждую чашку 50 семян. В первую чашку Петри с 10 мл приготовленных растворов и другую чашку Петри, взятую в качестве контрольного опыта к семенам добавляли 10 мл оросительной воды. После того как семена сохранились в растворе в течение 24 ч., их освобождали из раствора. Для наблюдения последующего роста семена переносили в новую чашку Петри. В последующие дни к семенам добавляли только оросительную воду.

Таблица 6.

Процент прорастания семян, замоченных в 0,001%-ном растворе и оросительной воде

№	Вещество	Количество во семян	Число проросших семян помидора					% прорастания
			2 день	3 день	4 день	5 день	6 день	
1	Комплекс ПНК с ТЕА	50	7	3	36	42	43	83
1	Комплекс ПНК с ТЕА	50	10	33	38	40	40	
2	Комплекс ПНК с ИВА	50	12	27	35	39	42	84
2	Комплекс ПНК с ИВА	50	6	35	39	40	42	
3	На соль ПНК	50	5	20	39	40	42	83

3	Na соль ПНК	50	6	31	39	41	41	
4	Na соль GYT	50	13	32	39	40	37	
4	Na соль GYT	50	16	37	41	41	41	78
5	Контроль	50	23	33	37	37	37	
5	Контроль	50	13	36	37	37	39	76

Из результатов табл. 6 видно, что при концентрации 0,001 % в комплексе ПНК с ТЕА прорастают 83% семян, в комплексе ПНК с İBA 84%, натриевой соли ПНК 83%, в натриевой соли GYT 78% , а в оросительной воде 76%. Процент прорастания семян при смачивании растворами с концентрацией 0,001% по сравнению с контрольным опытом более высок.

Из результатов табл. 7 видно, что при концентрации 0,0001 % в комплексе ПНК с ТЕА прорастают 89% семян, в комплексе ПНК с İBA 86%, натриевой соли ПНК 86%, в натриевой соли GYT 88% , а в оросительной воде 76% .

Таблица 7.

Процент прорастания семян, замоченных в 0,0001%-ном растворе и оросительной воде

№	Вещество	Количество семян	Число проросших семян помидора					% прорастания
			2 день	3 день	4 день	5 день	6 день	
1	Комплекс ПНК с ТЕА	50	19	41	43	44	44	89
1	Комплекс ПНК с ТЕА	50	15	36	37	39	45	
2	кК Комплекс ПНК с İBA	50	12	22	35	42	42	86
2	Комплекс ПНК с İBA	50	9	36	41	41	44	
3	Na соль ПНК	50	16	37	38	43	44	86
3	Na соль ПНК	50	9	32	40	40	42	
4	Na соль GYT	50	13	32	39	40	37	78
4	Na соль GYT	50	16	37	41	41	41	
5	Контроль	50	23	33	37	37	37	76
5	Контроль	50	13	36	37	37	39	

Как видно, при смачивании семян в растворе с концентрацией 0,0001 % процент прорастания выше, чем в контрольном варианте.

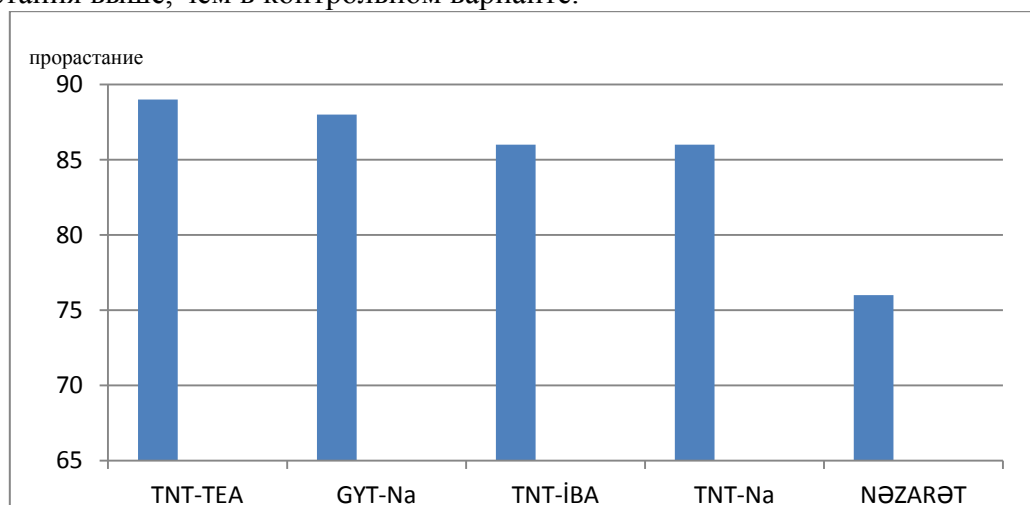


Рисунок 5. Процент прорастания семян, замоченных в 0,0001% растворе и в оросительной воде

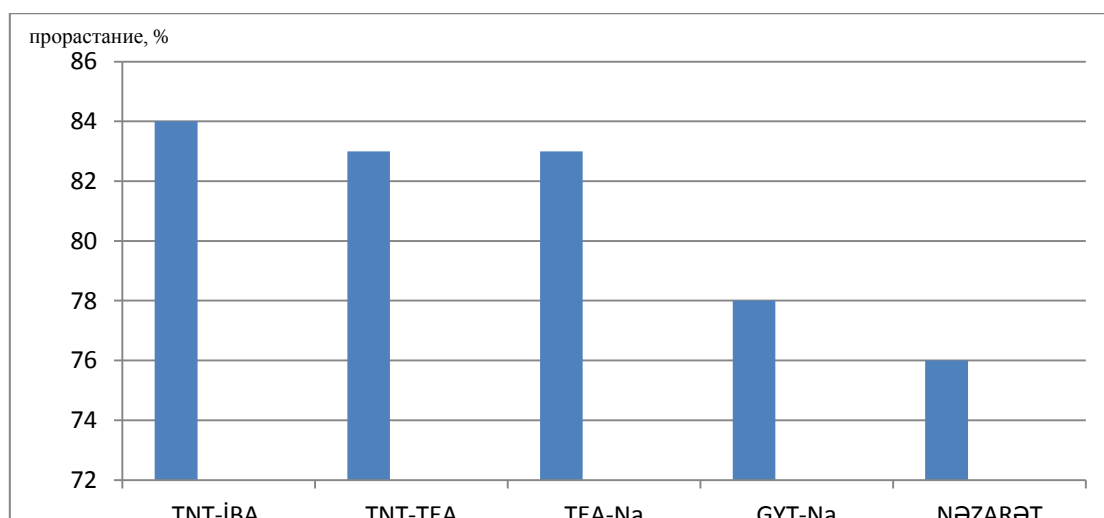


Рисунок 6. Процент прорастания семян, замоченных в 0,001% растворе и в оросительной воде

Из диаграмм следует, что наилучшие результаты наблюдаются в 0,0001%-ном растворе.

Опыт 2. Результаты первых исследований показали, что при замачивании семян в 0,001%-ном растворах были получены хорошие результаты, следующие исследования проводились в 0,0001%-ных растворах.

Исследования вновь проводились в двух чашках Петри, в каждую из которых помещали 30 семян. В каждую чашку Петри добавляли 10 мл приготовленного раствора и в другую чашку Петри для контрольного опыта добавляли 10 мл оросительной воды. После того как семена сохранялись в чашке Петри с 0.0001 %-ном растворе и в оросительной воде в течение 24 ч., их освобождали и сажали в виоле, наполненной торфом в рассадочной зоне тепличного комплекса. В продолжении исследований исследованы аспекты физиологического эффекта синтезированных соединений на формирующуюся в теплице рассаду.

Агрохимические свойства торфа: В составе торфа содержание основных макроэлементов – азота, фосфора и калия составляет 2 кг/м³. Реакция среды продукта в пределах pH 5.5-6.6. Электропроводность торфа (ЕС) составляет 0.566-0.8 мS/см.

Количество проростков, проросших в торфе в виоле по дням показано в табл. 8

Таблица 8.

Количество проросших семян помидора

№	Вещество	Концентрация %	Количество набухших семян в чашке Петри	Среднее число проросших семян				
				21.04.20	30.04.20	01.05.20	04.05.20	12.05.20
1	Контроль	-	26	2	14	26	28	
2	ПНК+Na	0,0001	30	1	15	21	25	
3	GYT+Na	0,0001	27	4	13	21	25	
4	ПНК+TE	0,0001	29	16	23	26	30	

	А						
5	ПНК+ІВА	0,0001	30	5	13	22	28

Как видно из табл. 8, из 30 семян в 0,0001 %-ных растворах натриевых солей ПНК и ГУТ прорастают 25 семян, в 0,0001 %-ном растворе комплекса ПНК с ІВА – 28 семян, в 0,0001 %-ном растворе комплекса ПНК с ТЕА – 30 семян, а в контрольном варианте 28 семян.

На стадии образования трех действительных листьев проросткам давали удобрение “Azofosk” в виде прикорма. Состав “Azofosk” следующий: 18% N, 18 % P₂O₅, 18 % K. На 10 л воды давали 500 мл 40%-ного удобрения “Azofosk”, в каждую виолу для рассады добавляли 50 г. приготовленных растворов. Затем в зависимости от времени определяли высоту проросших ростков, и результаты этих исследований представлены в табл. 9.

Таблица 9.

Высота развившихся проростков виоле в зависимости от времени

№	Вещество	Концентрация, %	Средняя высота проросших ростков в виоле с торфом, см			
			30.04.20	12.05.20	18.05.20	23.05.20
1	Контроль	--	2.2	4.1	5.4	6.7
2	Na соль ПНК	0,0001	2.4	4.8	6.1	7.8
3	Na соль ГУТ	0,0001	2.5	4.6	6.3	8.1
4	Комплекс ПНК с ТЕА	0,0001	2.8	5.7	7.7	10
5	Комплекс ПНК с ІВА	0,0001	2.6	4.7	6.6	8.9

Из табл. 9 ясно следует, что высота проросшей рассады, замоченных в 0,0001%-ных растворах спустя 23 дня для натриевой соли ПНК составила 7,8 см, для натриевой соли ГУТ – 8,1 см, для комплекса ПНК с ТЕА - 10 см, для комплекса ПНК с ІВА - 8,9 см, а для контрольного варианта - 6,7 см. Наилучшие результаты по сравнению с другими образцами проявил 0,0001%-ный раствор комплекса ПНК с ТЕА.

Как видно из рис. 7, рассада из семян, замоченных в 0,0001 %-ном растворе комплекса ПНК с ТЕА развивается намного быстрее. Раствор комплекса ПНК с ТЕА помимо ускорения роста и развития проросших семян, повышает устойчивость рассады против болезней, стрессовых факторов (засухе и др.). В тоже время для развития зеленой биомассы рассады помидора 0,0001 %-ный раствор ПНК с ТЕА проявил гораздо больший эффект.

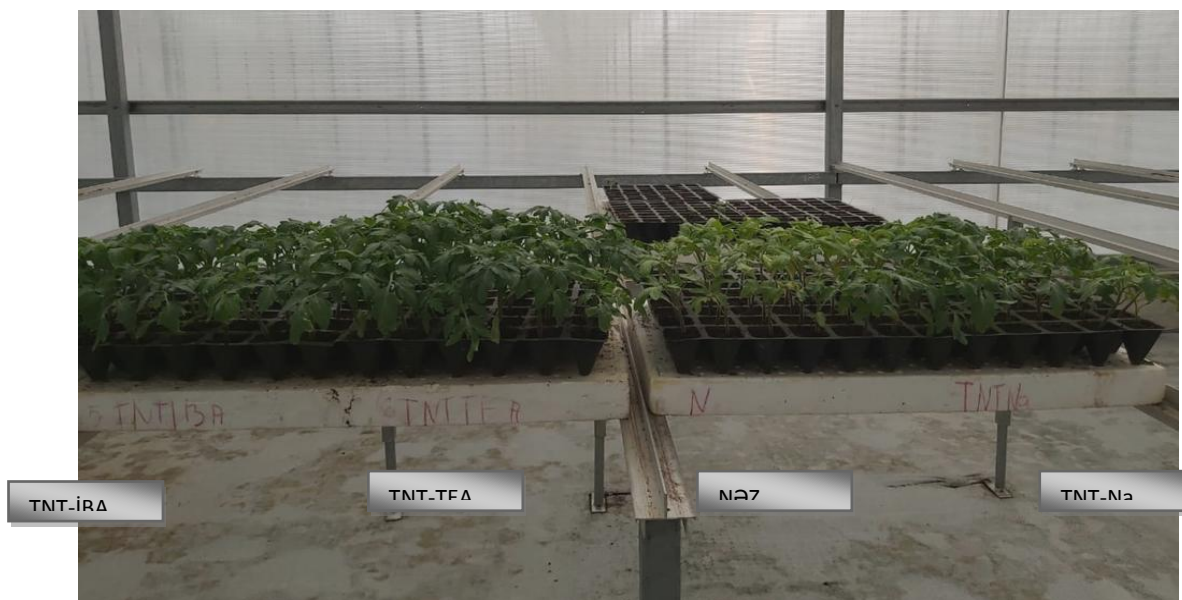


Рисунок 7. Прорастающая рассада семян, замоченных в приготовленных растворах и в оросительной воде

После этого подготовленные образцы были посажены в тепличном комплексе. За период последующих исследований один раз в месяц к семенам помидора, обработанных 0,0001 %-ным раствором комплекса ПНК с ТЕА в качестве подкормки давали удобрение “Azofosk”.

Выводы

В Научно-Исследовательском Институте Овощеводства проведено исследование синтезированных в Институте Нефтехимических процессов НАНА 0,001 и 0,0001 %-ных растворов солей и комплексных соединений над семенами помидора. На основе результатов научно-исследовательских работ установлено следующее:

1. Семена, замоченные в 0,0001 %-ном растворе комплекса ПНК с ТЕА показали 100 %-ное прорастание;
2. 0,0001 %-ный раствор комплекса ПНК с ТЕА оказал наибольший эффект на развитие зеленой биомассы рассады помидора по сравнению с контрольным вариантом (обычная оросительная вода) и другими растворами;
3. 0,0001 %-ный комплекс ПНК с ТЕА ускорял рост и развитие рассады, увеличивал устойчивость рассады к болезням и стрессам (засуха и др.);
4. По истечении 125 дней после посева семян, замоченных в 0,0001 %-ном растворе комплекса ПНК с ТЕА наблюдается формирование плодов; из 30 исследуемых растений получено 280 плодов помидора, а из контрольного варианта собрано 160 плодов помидора, наряду с этим, на обоих растениях наблюдалось образование цветков. Кроме того, для исследуемого варианта показатель урожайности был почти в два раза выше, чем для контрольного варианта

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гадиев Ю.Д., Ахмедова Г.Б. Некоторые закономерности сезонных и многолетних колебаний температуры воздуха в Азербайджане // Изв. АН Азербайджана. Серия наук о Земле. 1992. No 3–6
2. Tagiyeva U.R. Mnogoletniye izmeneniya temperature vozdukha v GyandzhaGazakhskom ekonomicheskom rayone Azerbaydzhana. Vestnik KRSU, 2010, Vol. 10, pp. 148-155
3. Sirotenko O.D., Pavlova V.N. Noviy podkhod k identifikatsii funktsionalov pogodaurozhay dlya otsenki posledstviy izmeneniya klimata. Meteorol. i gidrol., 2010, № , pp.92-100

4. Amirov M.V. Vliyaniye predposevnoy obrabotki semyan mikroelementami na urozhaynost' i kachestvo zerna yarovoy tverdoy pshenitsy. Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta, 2012, №), pp. 85-87
5. Shapoval O.A., Mozharova I.P., Korshunov A.A. Regulyatori rosta rasteniy v agrotekhnologiyakh. Zashchita i karantin rasteniy, 2014, № 6, pp.16-20
6. Vakulenko V.V., Shapoval O.A. Regulyatori rosta rasteniy v sel'skokhozyaystvennom proizvodstve. Plodorodiye, 2001, № , pp. 27-29
7. Shapoval O.A., Mozharova I.P., Korshunov A.A., et al. Vliyaniye regulyatorov rosta rasteniy kompleksnogo deystviya na rost, razvitiye i produktivnost' sel'skokhozyaystvennikh kul'tur. Proceedings of the VII conference "Anapa ", M.: VNIIA, 2012, pp. 132-139
8. Boryuk V.V., Voskoboynikova T.V. Vliyaniye regulyatorov rosta na stimulyatsiyu plodoobrazovaniya tomatov. Fundamental'niye issledovaniya, 2007, № 12, pp. 225-227
9. Езаов А.К. Эффективность действия физиологически активных веществ при тепличной культуре томата: Автореф. дис.... к. с-х. наук. - С.-Пб., 1998. - 21с.
10. Yezaov A.K., Shibzukhov Z.S., Nagoyev M.Kh. Ovoshchevodstvo perspektivnaya otrasl' sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva Kabardino-Balkarii. Sovremenniye problem nauki i obrazovaniya, 2015, № , p. 1693
11. Yezaov A.K., Shibzukhov Z.S. Agrotekhnika vyrashchivaniya tomata v usloviyakh KBR, 2016, Vol. , № 7, pp. 108-113
12. Кожамжарова Л.С., Кожамжарова А.С., Есимсеитова З.Б. Фиторегуляторы развития растений на основе природного и синтетического сырья Казахстана. Вестник КазНМУ №3-2017 3, С.307-311.
13. Мамедов Дж.Ш., Пиралиев А.Г., Набиев Ф.А., Набиева Н.Д., Асадова Р.А., Салманова Ч.К. Новые пути повышения продуктивности зерновых культур / Журнал «Интер-медикал», У1(12) 2915, С.63-66.
14. Abbasov V.M., Məmmədov C.Ş., Pırəliyev A.G., Nəbiyev F.Ə., Əsədova R.Ə., Şahtaxtlı Z.İ. Təbii neft turşularının bəzi duzlarının noxud bitkisinin inkişafına stimullaşdırıcı kimi təsirinin tədqiqi. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş " Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans" in materialları, 05-06 may 2015-ci il, s.347-351
15. Rana A. Asadova, Vagif M. Abbasov, Elmar I. Allahverdiyev Study on the effect of synthesized compounds on the basis of organic acids on plant seeds, PPOR, Vol. 21, No. 1, 2020, pp. 155-167.

REFERENCES

1. Gadiev YU.D., Ahmedova G.B. Nekotorye zakonomernosti sezonnyh i mnogoletnih kolebanij temperatury vozduha v Azerbajdzhane // Izv. AN Azerbajdzhana. Seriya nauk o Zemle. 1992. No 3–6
2. Tagiyeva U.R. Mnogoletniye izmeneniya temperature vozdukh v GyandzhaGazakhskom ekonomicheskom rayone Azerbajdzhana. Vestnik KRSU, 2010, Vol. 10, № , pp. 148-155
3. Sirotenko O.D., Pavlova V.N. Noviy podkhod k identifikatsii funktsionalov pogodaurozhay dlya otsenki posledstviy izmeneniya klimata. Meteorol. i gidrol., 2010, № , pp.92-100
4. Amirov M.V. Vliyaniye predposevnoy obrabotki semyan mikroelementami na urozhaynost' i kachestvo zerna yarovoy tverdoy pshenitsy. Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta, 2012, №), pp. 85-87
5. Shapoval O.A., Mozharova I.P., Korshunov A.A. Regulyatori rosta rasteniy v agrotekhnologiyakh. Zashchita i karantin rasteniy, 2014, № 6, pp.16-20
6. Vakulenko V.V., Shapoval O.A. Regulyatori rosta rasteniy v sel'skokhozyaystvennom proizvodstve. Plodorodiye, 2001, № , pp. 27-29

7. Shapoval O.A., Mozharova I.P., Korshunov A.A., et al. Vliyaniye regulyatorov rosta rasteniy kompleksnogo deystviya na rost, razvitiye i produktivnost' sel'skokhozyaystvennikh kul'tur. Proceedings of the VII conference "Anapa", M.: VNIIA, 2012, pp. 132-139
8. Boryuk V.V., Voskoboynikova T.V. Vliyaniye regulyatorov rosta na stimulyatsiyu plodoobrazovaniya tomatov. Fundamental'niye issledovaniya, 2007, № 12, pp. 225-227
9. Ezaov A.K. Effektivnost' dejstviya fiziologicheskii aktivnykh veshchestv pri teplichnoy kul'ture tomata: Avtoref. dis... k. s-h. nauk. - S.-Pb., 1998. - 21s.
10. Yezaov A.K., Shibzukhov Z.S., Nagoyev M.Kh. Ovoshchevodstvo perspektivnaya otrasl' sel'skokhozyaystvennogo proizvodstva Kabardino-Balkarii. Sovremenniy problem nauki i obrazovaniya, 2015, № , p. 1693
11. Yezaov A.K., Shibzukhov Z.S. Agrotehnika vyrashchivaniya tomata v usloviyakh KBR, 2016, Vol. , № 7, pp. 108-113
12. L.S. Kozhamzharova, A.S. Kozhamzharova, Z.B. Esimseitova Fitoregulyatory razvitiya rasteniy na osnove prirodnoy i sinteticheskoy syr'ya Kazahstana. Vestnik KazNMU №3-2017 3, s.307-311,
13. Mamedov Dzh.SH., Piraliev A.G., Nabiev F.A., Nabieva N.D., Asadova R.A., Salmanova CH.K. Novye puti povysheniya produktivnosti zernovykh kul'tur / ZHurnal «Inter - medikal»,U1(12) 2915, str.63-66.
14. Abbasov V.M., Məmmədov C.Ş., Pirəliyev A.G., Nəbiyev F.Ə., Əsədova R.Ə., Şahtaxlı Z.İ. Təbii neft turşularının bəzi duzlarının noxud bitkisinin inkişafına stimullaşdırıcı kimi təsirinin tədqiqi. Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92-ci ildönümünə həsr olunmuş " Müasir biologiya və kimyanın aktual problemləri elmi-praktik konfrans" in materialları, 05-06 may 2015-ci il, s.347-351
15. Rana A. Asadova, Vagif M. Abbasov, Elmar I. Allahverdiyev Study on the effect of synthesized compounds on the basis of organic acids on plant seeds, PPOR, Vol. 21, No. 1, 2020, pp. 155-167.

Информация об авторах

P.A. Asadova – старший научный сотрудник, кандидат химических наук лаборатории «Биологически активные природные вещества» НАНА;

Information about the authors

R.A. Asadova – Senior Researcher, Candidate of Chemical Sciences Laboratory "Biologically active natural substances" ANAS.

Арзу Дамир гызы Астанова

*Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку,
Азербайджан, arzu_86@mail.ru*

ОСНОВАНИЯ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИКОНВУЛЬСАНТОВ

Аннотация. В представленной работе показаны результаты исследований в области применения оснований Манниха в качестве антиконвульсантных препаратов в фармацевтической химии. Показано наличие высокой биологической активности синтезированных оснований Манниха.

Ключевые слова: основания Манниха, реакция аминометилирования, антиконвульсантная активность

Arzu D. gyzy Astanova

Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan, arzu_86@mail.ru

MANNICH BASES AS ANTICONVULSANTS

Abstract. The presented work shows the results of studies in the field of application of Mannich bases as anticonvulsant drugs in pharmaceutical chemistry. The presence of high biological activity of the synthesized Mannich bases was shown.

Keywords: Mannich bases, aminomethylation reaction, anticonvulsant activity

Основания Манниха обладают фармакологической активностью и могут быть применены в различных областях фармацевтики. В этой работе нами рассмотрены исследования в области применения оснований Манниха в качестве антиконвульсантных препаратов. Известно, что основания Манниха являются важными фармакофорами или биологически активными интермедиатами в синтезе различных потенциальных агентов, которые обладают разнообразной терапевтической активностью, такой как противораковая, антипсихотическая, противосудорожная, противомаларийная, противовоспалительная, антибактериальная и т.д. [1]. В этом исследовании проводилась конъюгация фрагментов, таких как 1,5-бензоксазепины и 1,5-бензотиазепины, с вторичными аминами, такими как пиперазин, метилпиперазин и морфолин. Целью работы является синтез, характеристика и изучение взаимосвязи структуры и противосудорожной активности оснований Манниха 1,5-бензотиазепина и производных 1,5-бензоксазепина. Все производные были синтезированы в три этапа. На первом этапе замещенный 4-гидроксиалкилбензол синтезирован реакцией 4-гидроксиацетофенона и замещенного бензальдегида в присутствии гидроксида калия. На втором этапе взаимодействием 2-тио/аминофенола с халконами в присутствии ледяной уксусной кислоты были синтезированы 2,3-дигидро-1,5-бензотиазепины и 2,3-дигидро-1,5-бензоксазепины. На третьей стадии эти соединения подвергаются реакции Манниха с различными вторичными аминами с получением соответствующих целевых соединений. Все синтезированные производные были охарактеризованы и оценены на противосудорожную активность с использованием моделей MES (максимальный припадок, вызванный электрошоком) и INH (приступ, вызванный изониазидом). Было обнаружено, что синтезированные производные более активны в модели MES, чем в модели INH, при этом фенитоин и диазепам являются стандартами соответственно. Показано, что механизм действия синтезированных соединений может быть аналогичен фенитоину. Соединение, содержащее метилпиперазин, в дозе 30 мг/кг оказалось наиболее активным и многообещающим соединением в этой серии. Сделан вывод о том, что производные

бензотиазепина показали лучшую противосудорожную активность, чем производные бензоксазепина.

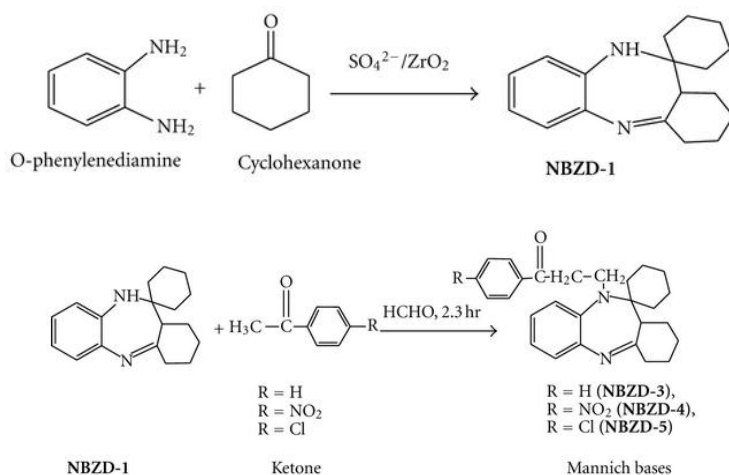
Серия из 21 нового основания N-Манниха 3,3-дифенил-, 3-метил-3-фенил- и 3-этил-3-метилпирролидин-2,5-дионов были синтезированы и оценены на их противосудорожную активность в тестах максимального электрошока (MES) и подкожного пентилентетразола (scPTZ) после внутрибрюшинной инъекции мышам [2]. Острую неврологическую токсичность определяли с помощью вращающегося экрана. Результаты на мышах показали, что 13 соединений были эффективны при скрининге MES и/или scPTZ. Из них семь молекул были испытаны на приступах MES после перорального введения у крыс. Количественные исследования показали, что N-[4-(2-гидроксиэтил)пиперазин-1-ил]метил]-3-метил-3-фенилпирролидин-2,5-дион и N-(4-бензилпиперидин-1-ил)-метил]-3-метил-3-фенилпирролидин-2,5-дион показал более высокий уровень защиты в тестах MES и scPTZ, чем вальпроевая кислота или этосуксимид, которые использовались в качестве противозепилептических препаратов сравнения. Четыре соединения показали высокую эффективность в модели психомоторных приступов с частотой 6 Гц при парциальной и резистентной к терапии эпилепсии.

В работе [3] описаны синтез и противосудорожная активность новых N-оснований Манниха 3-(2-фторфенил)- и 3-(2-бромфенил)-пирролидин-2,5-дионов. Первоначальный скрининг противосудорожных средств проводили у мышей после внутрибрюшинного введения в тесте на максимальный электрошоковый приступ (MES) и тесте на подкожный приступ пентилентетразола (scPTZ). Нейротоксичность определяли с помощью ротарод-теста. Результаты *in vivo* на мышах показали, что большинство соединений были эффективны в тесте MES. Только семь молекул показали защиту в тесте scPTZ. Количественная оценка в судорогах МЭС после перорального введения крысам показала, что наиболее активными были 1-[4-(4-фторфенил)-пиперазин-1-ил]-метил]-3-(2-бромфенил)-пирролидин-2,5-дион с ED₅₀ 7,4 мг/кг и 1-[4-(3-бромфенил)-пиперазин-1-ил]-метил]-3-(2-бромфенил)-пирролидин-2,5-дион с ED₅₀ 26,4 мг/кг. Эти молекулы были более мощными, а также менее нейротоксичными, чем фенитоин, который использовался в качестве эталонного противозепилептического препарата.

Синтез и противосудорожные свойства новых N-оснований Манниха 3-фенил-, 3-(2-хлорфенил)-, 3-(3-хлорфенил)- 3-(4-хлорфенил)пирролидин-2,5-дионы описаны в работе [4]. Ключевые синтетические стратегии включают образование 3-замещенных пирролидин-2,5-дионов, а затем реакцию аминоалкилирования с формальдегидом и соответствующими вторичными аминами, что позволяет получить конечные соединения с хорошими выходами. Первоначальный скрининг противосудорожных средств проводили на мышах (внутрибрюшинно) с использованием тестов на максимальный электрошок (MES) и подкожного введения пентилентетразола (scPTZ). Наиболее эффективные соединения на мышах тестировали после перорального введения на крысах. Острую неврологическую токсичность определяли с помощью ротарод-теста с минимальными двигательными нарушениями. Результаты *in vivo* показали, что многие соединения были эффективны, особенно в тесте MES (модель тонико-клонических приступов человека). Наиболее активным при судорогах MES у крыс был 1-(4-бензил-1-пиперидил)метил]-3-(2-хлорфенил)пирролидин-2,5-дион, который показал значение ED₅₀ 37,64 мг/сут. кг. Следует подчеркнуть, что эта молекула продемонстрировала защиту в тесте на психомоторные приступы (6 Гц), который известен как животная модель резистентной к терапии эпилепсии. Кроме того, эти соединения также тестировали в тесте на предотвращение индуцированного пилокарпином статуса (PISP) для оценки их потенциальной эффективности при эпилептическом статусе. Для наиболее перспективной молекулы 9d изучали *in vitro* влияние изоформы CYP3A4 цитохрома P-450 человека.

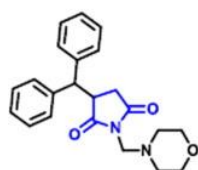
Сообщается [5], что помимо анксиолитического действия бензодиазепины обладают различными поведенческими эффектами. Есть все основания полагать, что в этих эффектах участвует рецепторный комплекс БЗ/ГАМК, поскольку ГАМК-миметические манипуляции

модифицируют действие БЗ в тестах судорожной активности, двигательной функции и appetitive поведения. 1,5-бензодиазепины являются биологически важными молекулами и широко используются в клинической практике в качестве обезболивающих, снотворных, седативных и антидепрессивных средств. Так, 1,5-бензодиазепины были синтезированы конденсацией о-фенилендиамина и кетонов, например циклогексанона и ацетона, в присутствии сульфата циркония (катализатор). Основания Манниха были синтезированы с использованием ацетофенона, п-нитроацетофенона, п-хлорацетофенона и формальдегида. Основания Шиффа были синтезированы с использованием основания Манниха 1, 5-бензодиазепины с п-хлоранилином и п-хлорфенилсемикарбазидом в присутствии ледяной уксусной кислоты. Все синтезированные соединения характеризовались ¹Н ЯМР и ИК спектральный анализ. Все синтезированные производные оценивали в дозе 30 мг/кг массы тела на противосудорожную активность на модели судорог, вызванных иониазидом, и соединения NBZD-3 и NBZD-8 оказались наиболее активными среди всех соединений. Среди всех синтезированных производных соединения NBZD-13 и NBZD-17 оказались наиболее активными среди всех соединений на модели, индуцированной тиосемикарбазидом. Хотя NBZD-8, NBZD-10 и NBZD-18 являются соединениями, которые показали хорошую противосудорожную активность и имеют преимущество перед ней, они не оказывали седативного действия.



Целью статьи [6] было описание синтеза серии 28 новых 1,3-замещенных пирролидин-2,5-дионов в качестве потенциальных противосудорожных средств. Противосудорожную активность оценивали с использованием трех моделей острых приступов у мышей (MES-максимальный электрошок, scPTZ-подкожный пентилентетразол и 6 Гц-психомоторные приступы). Нейротоксичность определяли с помощью ротарод -теста . Было обнаружено, что наиболее перспективным соединением является N-[{морфолин-1-ил}-метил]-3-бензгидрил-пирролидин-2,5-дион, так как он активен в МЭС (ЭД₅₀ = 41,0 мг/кг), скПТЗ (ЭД₅₀ = 101,6 мг/кг) и 6 Гц (ED₅₀ = 45,42 мг/кг). Это соединение показало более благоприятный индекс защиты (PI), чем противосудорожные препараты, такие как этосуксимид , лакозамид и вальпроевая кислота. Были проведены исследования этого соединения *in vitro*, в результате которых была получена информация о том, что его возможный механизм действия связан с блокированием чувствительных к потенциалу нейронов натриевых (участок 2) и кальциевых каналов L-типа.

New Anticonvulsant



ED₅₀=41 mg/kg (MES *i.p.* mice)
 ED₅₀=101 mg/kg (scPTZ *i.p.* mice)
 ED₅₀=45 mg/kg (6 Hz *i.p.* mice)
 TD₅₀=254 mg/kg (rotarod test, *i.p.* mice)
 PI= 6 (MES), 2.5 (scPTZ), 5.6 (6 Hz)

Тридцать гидрогалогенидов 1-арил-5-диметиламино-1-пентен-3-она и родственных соединений были приготовлены в качестве потенциальных противосудорожных средств и оценены в тестах на максимальный электрошоковый приступ (MES), порог подкожного введения пентилентетразола и нейротоксичность. После внутривентрикулярного введения многие из соединений проявляли активность при скрининге MES, тогда как только 10% оснований Манниха обеспечивали защиту при подкожном тесте с пентилентетразолом. Количественное определение половины полученных соединений показало, что многие из них обладали активностью, сравнимой с активностью клинически полезных лекарственных средств при скрининге MES. Противосудорожные свойства восьми соединений после перорального введения были значительно снижены или устранены по сравнению со свойствами после внутривентрикулярного введения [7].

Были синтезированы и исследованы на противосудорожную активность некоторые производные ацетофенона бис-основания Манниха и пиперидинолы, которые являются структурными изомерами, а также четвертичное производное пиперидина [8]. Химическая структура соединений была подтверждена данными УФ, ИК, ^1H -ЯМР, ^{13}C -ЯМР, масс-спектров и элементного анализа. Их противосудорожную активность определяли с помощью тестов максимального электрошока (МЭС), подкожного теста с метрозолом (scMet) и теста с вращающимся стержнем для выявления неврологического дефицита. Согласно исследованиям активности некоторые производные защищают от MES в дозе 30 мг/кг и выше.

В работе [9] были синтезированы новые производные 3-гидрокси-6-метил-2-замещенного 4Н-пиран-4-она и оценена их противосудорожная активность. Основания Манниха получали реакцией подходящих производных пиперидина с алломальтом и формалином. Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК, ^1H -ЯМР, масс-анализа и элементного анализа. Противосудорожную активность соединений исследовали с помощью MES с максимальным электрошоком и подкожным введением пентилентетразола scMet. Нейротоксичность определяли с помощью теста на токсичность вращающегося стержня. Все эти тесты проводились на мышах в соответствии с процедурами протокола программы ADD разработки противоэпилептических препаратов Национального института здравоохранения НИИ. Согласно исследованиям активности установлено, что 5-диметилпиперидин-1-илметил-3-гидрокси-6-метил-4Н-пиран-4-он соединение 4 наиболее активно против scMet при дозах 100 и 300 мг/кг через полчаса. Было обнаружено, что -метил-4Н-пиран-4-он обладает противосудорожной активностью в отношении приступов scMet в дозе 300 мг/кг.

Моно-основания Манниха, гидрохлориды 3-амино-1-арил-1-пропанона и их соответствующие азиновые производные, дигидрохлориды N,N'-бис(3-амино-1-арилпропилиден)гидразина, были синтезированы и оценена их противосудорожная активность [10]. Отслеживались также изменения биологической активности в зависимости от модификации химической структуры. Арильная часть представляла собой фенил в Ig1, D1, Ig2, D2, Ig3, D3 или п-гидроксифенил в Ig4 и D4. Аминовой частью был диметиламин в Ig1, D1, Ig4 и D4, пиперидин в Ig2, D2 или морфолин в Ig3, D3. Соединения D2, D3 и D4 являются новыми. Противосудорожную активность определяли с помощью тестов максимального электрошока (МЭС) и подкожного введения метрозола (пентетразол; scMet). Для определения неврологического дефицита использовали тест на токсичность роторного стержня. Хотя соединения не были эффективны в отношении scMet, было обнаружено, что они оказывают защитное действие в отношении MES. Результаты MES следующие: Соединение [уровень дозы (мг/кг), время (ч)]: Ig1 [30 (0,5 ч), 100 (0,5 ч)]; Ig2 [30 (0,5 ч, 4 ч)]; Ig3 [30 (0,5 ч), 100 (0,5 ч), 300 (0,5 ч, 4 ч)]; Ig4 [300 (0,5 ч, 4 ч), 100 (4 ч)]; D1 [30 (0,5 ч)]; D3 [100 (0,5 ч, 4 ч), 300 (0,5 ч), 30 (4 ч)]; D4 [300 (0,5 ч, 4 ч)]. D2 не проявлял противосудорожной активности в обоих тестах. Ig1, Ig2, D1, D2 и D3 проявляли нейротоксичность. Соединения Ig2, D1 и D2 были нейротоксичными при уровне дозы 100 мг/кг через 0,5 часа. Ig1 был нейротоксичен при 300 мг через 0,5 часа, D3 был нейротоксичен

при 300 мг через 4 часа. Превращение оснований моно-Манниха в их соответствующие азиновые производные обычно снижало противосудорожную активность. Ig3,

Показано [11], что обработка 2-аминопиридина изатином дает (3Z)-3-(пиридин-2-илимино)-1,3-дигидро-2H-индол-2-он, который синтезировали при кипячении с обратным холодильником в ледяной уксусной кислоте. На основе этого аддукта были получены основания Манниха путем их кипячения с обратным холодильником с различными вторичными аминами, например, диметиламином, диэтиламином, пиперазином, изопропиламином, морфолином и формальдегидом в присутствии ледяной уксусной кислоты. Синтезированные соединения охарактеризованы методами ИК, ЯМР и элементного анализа. Эти соединения были проверены на их противосудорожную активность с использованием различных моделей судорог, вызванных химическими веществами, таких как изониазид, тиосемикарбазид и 4-аминопиридин соответственно. Производные также оценивали на их нейротоксичность. Результаты показали, что некоторые пиридинсодержащие соединения очень активны в отношении различных моделей химиоиндуцированных судорог, что свидетельствует об их различном способе действия в ходе эпилептических припадков.

В работе [12] были синтезированы новые производные N-метилизатина [N-метил-3-арил-3H-хиназолин-4-он] и проверены на противосудорожную активность с помощью моделей стрихнина, изониазида (INH) и тиосемикарбазида, индуцированных химишоковыми судорогами. Нейротоксичность соединений определяли с помощью ротационного теста. Все соединения показали умеренную защиту мышей при дозе 30 мг/кг через 0,52 часа. во всем тесте. Никакой нейротоксичности не наблюдалось при самой высокой дозе 300 мг/кг для всех соединений.

В работе [13] были синтезированы некоторые основания Манниха замещенных аминокислот и оценена их противосудорожная и антимикробная активность. Все синтезированные соединения охарактеризованы методами УФ, ИК и ЯМР ¹HMR. Противосудорожная активность показывает, что наблюдается достоверное сокращение продолжительности фазы расширения у соединений IE, IF, IID, IIIA, IVС и VB, при P<0,01 и остальных соединения IE, IIE, VC и VF обладают менее значительным сокращением продолжительности фазы расширения. Антибактериальную активность соединений оценивали в отношении грамположительных микроорганизмов *Staphylococcus aureus* и грамотрицательных микроорганизмов *Escherichia coli*. Зону ингибирования измеряли как показатель активности. Амикацин 10 мкг/диск использовали в качестве стандартного соединения. Грамположительный микроорганизм *Staphylococcus aureus* показал зону ингибирования 17 мм, тогда как ИЭ, ИФ, ВК (50 мкг/диск) проявляли активность, близкую к амикацину (17 мм). Соединения IID, IIE, IIIA, IIE, VB и VF проявляли меньшую антибактериальную активность. Грамотрицательный микроорганизм *Escherichia coli* показал зону ингибирования 18 мм, тогда как IF, IID, IIE, IIIA, IIE и IVС проявляют высокую активность, а IE, VB, VC и VF проявляют меньшую активность. Противогрибковую активность соединений оценивали в отношении *Candida albicans*. Зону ингибирования измеряли как показатель активности. Кетоконазол использовали в качестве стандарта, не проявляющего зоны ингибирования, тогда как соединения IE, IF, IID, IIIA, IIE, IVС и VC проявляли высокую противогрибковую активность, а IIE, VB проявляли меньшую противогрибковую активность. VC (50 мкг/диск) проявлял активность, близкую к амикацину (17 мм).

Ряд из 22 новых производных N-[(4-фенилпиперазин-1-ил)метил]-3-метилпирролидин-2,5-диона и пирролидин-2,5-диона был синтезирован и оценен на предмет их противосудорожной активности в тесты максимального электрошока (MES) и подкожного введения пентилентетразола (scPTZ) после внутрибрюшинного введения мышам [14]. Нейротоксичность определяли с помощью ротарод-теста. Результаты *in vivo* на мышах показали, что семь соединений были эффективны в тестах на судороги MES и/или scPTZ. Количественная оценка в обоих тестах после внутрибрюшинного введения мышам показала, что наиболее активными соединениями были N-[(4-(3,4-дихлорфенил)-пиперазин-1-ил)-

метил]-3-метилпирролидин-2,5- дион (12) с $ED_{50} = 16,13$ мг/кг (MES), $ED_{50}=133,99$ мг/кг (scPTZ) и N-[4-(3,4-дихлорфенил)-пиперазин-1-ил]-метил]-пирролидин -2, 5-дион (23) с $ED_{50} = 37,79$ мг/кг (МЭС), $ED_{50} = 128,82$ мг/кг (scPTZ), тогда как N-[4-(3-трифторметилфенил)-пиперазин-1-ил]-метил]- пирролидин-2,5-дион (24) был эффективен только в тесте MES с $ED_{50} = 16,37$ мг/кг. Эти молекулы показали более высокую эффективность, а также более низкую нейротоксичность, чем эталонные противозепилептические препараты, такие как этосуксимид и вальпроевая кислота.

Применение оснований Манниха в качестве антиконвульсантов также описано в работах [15-17].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Keshari A., Tewari A., Verma S. Novel Mannich-bases as Potential Anticonvulsants: Syntheses, Characterization and Biological Evaluation // *Cent Nerv Syst Agents Med Chem*. 2017. Vol. 17, N 3. pp. 219-228
2. Obuiska J., Chlebek I., Kaminski K. Synthesis and Anticonvulsant Properties of New Mannich Bases Derived from 3,3-Disubstituted Pyrrolidine-2,5-diones. Part IV // *Archiv der Pharmazie*. 2012. Vol. 345, N 9. pp. 13-22
3. Obniska J., Rzepka S., Kaminski K. Synthesis and anticonvulsant activity of new N-Mannich bases derived from 3-(2-fluorophenyl)- and 3-(2-bromophenyl)-pyrrolidine-2,5-diones. Part II // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2012. Vol. 20, N 15. pp. 4872-4880
4. Kaminski K., Obniska J., Chlebek J. Design, synthesis and anticonvulsant properties of new N-Mannich bases derived from 3-phenylpyrrolidine-2,5-diones // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2013. Vol. 21, N 21. pp. 6821-6830
5. Pandeya S., Rajput N. Synthesis and Anticonvulsant Activity of Various Mannich and Schiff Bases of 1,5-Benzodiazepines // *International Journal of Medicinal Chemistry*. 2012. N 5. pp. 312-318
6. Rybka S., Obniska J., Rapacz A. Synthesis and evaluation of anticonvulsant properties of new N-Mannich bases derived from pyrrolidine-2,5-dione and its 3-methyl-, 3-isopropyl, and 3-benzhydryl analogs // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2017. Vol. 27, N 6. pp 1412-1415
7. Dimmock J., S. Jonnalagadda, O. Phillips Anticonvulsant properties of some Mannich bases of conjugated arylidene ketones // *J. Pharm. Sci*. 1992. Vol. 81, N 5. pp. 436-440
8. Halise G., Calis U., Vepralainen J. Synthesis and evaluation of anticonvulsant activities of some bis Mannich bases and corresponding piperidinols // *Arzneimittelforschung*. 2002. Vol. 52, N 12. pp. 863-869
9. Aytemir M.D. Synthesis of Some Novel Mannich Bases Derived From Allomaltol and Evaluation of Their Anticonvulsant Activities // *Hacettepe University Journal of the Faculty of Pharmacy*. 2007. Vol. 1, N 1. pp. 1-10
10. Halise G., Calis U., Vepralainen J. Synthesis of some mono-Mannich bases and corresponding azine derivatives and evaluation of their anticonvulsant activity // *Arzneimittelforschung*. 2004. Vol. 54, N 7. pp. 359-364
11. Kumar C.A., Pandeva S. Synthesis & Anticonvulsant Activity (Chemo Shock) of Schiff and Mannich bases of Isatin derivatives with 2-Amino pyridine (Mechanism of Action) // *International Journal of PharmTech Research*. 2012. Vol. 4, N 2. pp. 590-598
12. Yadav M., Tripathi L. Synthesis , anticonvulsant (Chemo shock) activity of Isatin Mannich bases of quinazolone derivative // *Medicinal Chemistry Research*. 2014. N 3. pp. 427-431
13. Muthumani P., Meera R., Venkataraman S. Synthesis and evaluation of anticonvulsant and antimicrobial activities of some Mannich bases of substituted aminophenol and acetophenone // *Int J Pharm Biomed Res*. 2010. Vol. 1, N 3, pp 78-80
14. Rybka S., Obniska J., Rapacz A. Synthesis, Physicochemical, and Anticonvulsant Properties of New N-Mannich Bases Derived from Pyrrolidine-2,5-dione and Its 3-Methyl Analog // *Archiv der Pharmazie*. 2014. Vol. 347, N 10. pp. 768-776

15. Alagarsamy V., Saravanan G. Synthesis and anticonvulsant activity of novel quinazolin-4(3*H*)-one derived pyrazole analogs // Medicinal Chemistry Research. 2013. Vol. 22. pp. 1711-1722
16. Bhat M., n. Siddiqui, Khan S. Synthesis of novel 3-(4-acetyl-5*H*/methyl-5-substituted phenyl-4,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-yl)-2*H*-chromen-2-ones as potential anticonvulsant agents // Acta Pol. Pharm. 2008. Vol. 65, N 2. pp. 235-239
17. Asif M., Singh A., Lakshmayya S. *In-vivo* Anticonvulsant and *In-vitro* Antimycobacterial Activities of 6-Aryl Pyridazine-3(2*H*)-One Derivatives // American Journal of Pharmacological Sciences. 2014. Vol. 2, N 1. pp. 1-6

Информация об авторах

A.D. Astanova – докторант, старший научный сотрудник кафедры «Органическая химия» АГПУ.

Information about the authors

A.D. Astanova – doctoral candidate, senior research office department of "Organic Chemistry" AGPU.

УДК 547.541.2.

Вафа Гидаят гызы Бабаева

Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан, nuraybabayeva@mail.ru

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ИМИДАЗОЛИНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. В рассмотренной статье показаны основные методы получения имидазолинов и их различных производных. Показаны основные направления применения полученных имидазолиновых комплексов, а также перспективы их использования в нефтехимическом и органическом синтезе

Ключевые слова: имидазолины, методы получения имидазолиновых комплексов, поверхностно-активные вещества, ингибиторы коррозии

Vafa G. gizi Babayeva

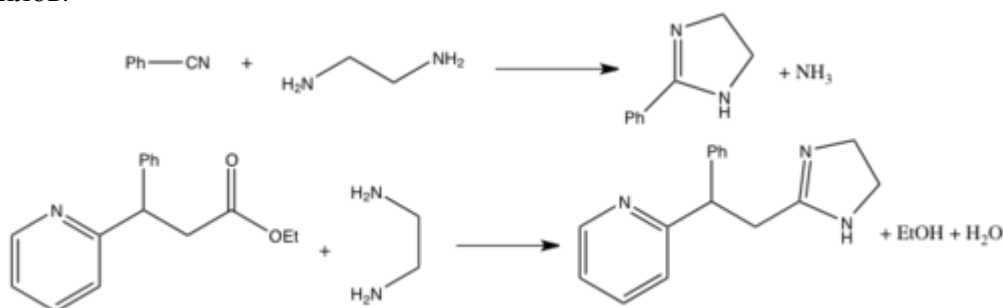
Institute of petrochemical processes, National academy of sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan, nuraybabayeva@mail.ru

THE MAIN METHODS FOR RESEIVING OF IMIDAZOLINES AND THEIR DERIVATIVES

Abstract. This article shows the main methods for obtaining imidazolines and their various derivatives. The main directions of application of the obtained imidazoline complexes are shown, as well as the prospects for their use in petrochemical and organic synthesis.

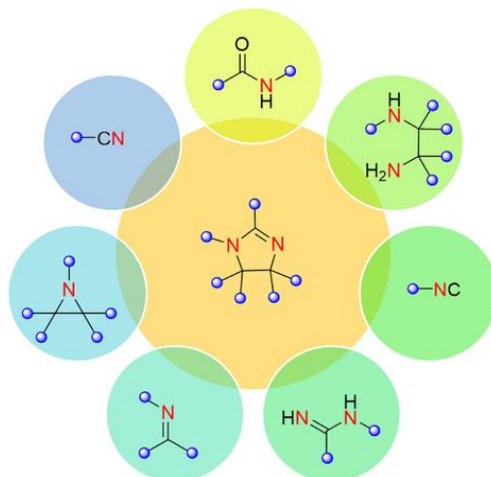
Keywords: imidazolines, methods for obtaining imidazoline complexes, surfactants, corrosion inhibitors

Существует множество способов синтеза имидазолинов, среди которых наиболее распространенными являются конденсации 1,2-диаминов с нитрилами или сложными эфирами. Путь на основе нитрила по существу является циклической реакцией Пиннера ; он требует высоких температур и кислотного катализа и эффективен как для алкильных, так и для арилнитрилов.



В этой работе представлены результаты исследований в области синтеза имидазолинов и их производных, осуществленных в последние годы. Так, в работе [1] сообщается, что имидазолины представляют собой важный класс соединений, встречающихся во многих натуральных и фармацевтических продуктах. Они также используются в качестве промежуточного продукта в синтезе органических молекул. Кроме того, хиральные имидазолины широко используются в качестве органокатализаторов для синтеза различных природных и синтетических органических соединений. В последнее десятилетие возрос интерес к разработке новых методов синтеза этих аналогов имидазолина. Значительно осуществляется как модификация ранее установленных методов, так и разработка новых методов. В этой обзорной статье освещается прогресс в области синтеза

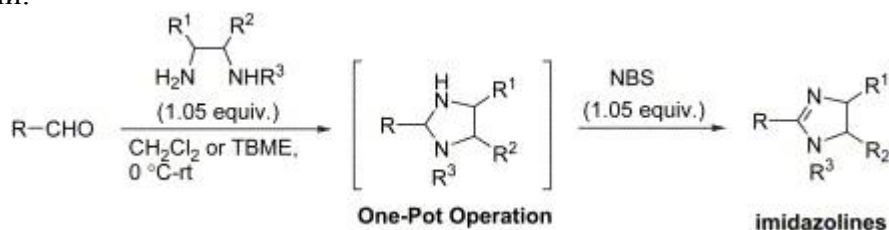
имидазолиновых каркасов за последние несколько лет (с 2009 г. по настоящее время). В обзоре также описан предлагаемый механизм целого ряда реакций



В одной из первых работ в этой области показано получение имидазолинов на основе 1,2-диаминов и карбоновых кислот [2].

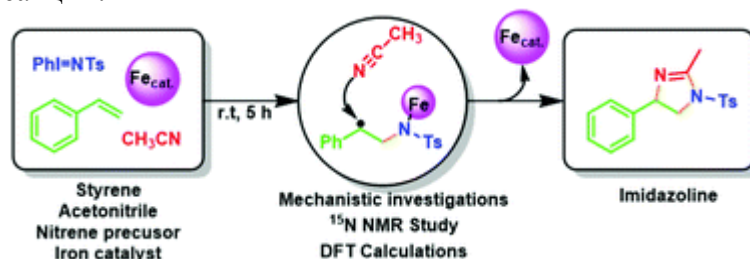
Одностадийный синтез представляет собой простую, эффективную и легкую методологию, которая широко используется для синтеза органических соединений. Имидазолин представляет собой ценный гетероциклический фрагмент, используемый в качестве синтетического промежуточного продукта, хирального вспомогательного вещества, хирального катализатора и лиганда для асимметрического катализа. Имидазол представляет собой основную единицу биомолекул, которую можно легко получить из имидазолинов. Однореакторный метод — впечатляющий подход к синтезу органических соединений, поскольку он сводит к минимуму время реакции, процедуры разделения и воздействие на окружающую среду. Для синтеза имидазолина сообщалось о многих важных однореакторных методах, таких как реакция, опосредованная *N*-бромсукцинимидом, раскрытие цикла тетрагидрофурана, реакция, опосредованная трифликовым ангидратом и т.д. [3].

В работе [4] имидазолины получали в одном реакторе из альдегидов и диаминов путем окисления аминальных промежуточных соединений с помощью NBS. Этот метод может быть применен к различным ароматическим и алифатическим альдегидам и *N*-незамещенным и *N*-монозамещенным 1,2-диаминам. Кроме того, было обнаружено, что CH_2Cl_2 можно превратить в ТВМЕ, более экологически чистый растворитель, в реакции с использованием *N*-незамещенных 1,2-диаминов. Условия реакции были очень мягкими и хемоселективными.



Отмечается [5], что многокомпонентные реакции вызывают большой интерес, поскольку они способствуют развитию более эффективной синтетической химии. Таким образом, понимание их механизма на молекулярном уровне является важным вопросом для оптимизации их работы. Развитие интегрированных экспериментальных и теоретических подходов совсем недавно стало наиболее мощным для достижения этой цели. После исследования синтеза амидина авторы использовали этот подход для изучения того, как азиридинование, катализируемое железом, может привести к имидазолину при работе в ацетонитриле. Авторы сообщают, что синтез имидазолина комбинацией стирола, ацетонитрила, железного катализатора и предшественника нитрена происходит по многокомпонентной реакции нового типа. Образование имидазолина происходит в

результате перехвата ацетонитрилом промежуточного звена азиридинования бензил-радикала стирола в координационной сфере Fe, в отличие от классического нуклеофильного раскрытия азиридина кислотой Льюиса. Сравнение этого механизма с механизмом образования амидина позволяет рационализировать режимы захвата промежуточных соединений ацетонитрилом в зависимости от степени окисления активных частиц Fe. Молекулярное понимание этих процессов может помочь разработать другие многокомпонентные реакции.

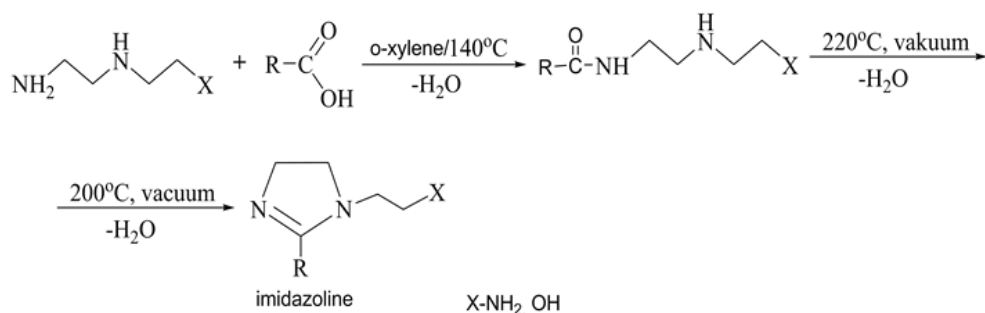


Синтезирован и охарактеризован новый ряд производных имидазола типа D-π-A. Две соответствующие имидазолиевые соли (йод и гексафторфосфат) получали из соединения имидазола [6]. Их электроноакцепторная способность может в значительной степени регулироваться реакцией образования солей или ионным обменом. Спектры поглощения в УФ-видимой области и спектры однофотонной флуоресценции систематически исследовались в различных растворителях. Двухфотонные сечения (δ 2PA) производных имидазола измеряют методом двухфотонно-возбуждаемой флуоресценции (2PEF). По сравнению с T-1 (107 GM) и T-3 (96 GM), T-2 (имидазолиевая йодная соль) имеет большое значение поперечного сечения двухфотонного поглощения (2PA) 276 GM. Кроме того, производные имидазола изучали цитотоксичность и применение в биовизуализации.

2-Гетероарилзамещенные 1H-бензимидазолы были синтезированы с хорошими выходами при нагревании аддуктов HSO₃ гетероароматических альдегидов с *o*-фенилендиамином в ДМФА с обратным холодильником [7]. Эта методика является более общей и более короткой, чем предыдущие методы. 2-Ариламино-2-имидазолины получали нагреванием диметиларилдитиоимидокарбонатов и этилендиамина с обратным холодильником. Имино-енаминная таутомеризация 2-ариламино-2-имидазолинов была исследована с помощью ¹H-ЯМР-спектроскопии. Морфолин-4-илметилпроизводные продуктов бензимидазола и имидазолина были синтезированы региоселективно путем обработки морфолином и формальдегидом.

Синтезированы аминоэтилимидазолины стеариновой и γ -линоленовой кислот с выходом 92–93 мас.ч. % с использованием эффекта ультразвуковой кавитации [8]. Полученные имидазолины исследованы в качестве противоизносных присадок к малосернистым дизельным топливам. Обнаружено улучшение смазывающих свойств дизельных топлив при концентрации в них синтезированных имидазолинов 200–250 ppm.

В работе [9] синтезированы аминоэтилимидазолины жирных кислот хлопкового масла с диэтилентриамином с помощью ультразвукового устройства, создающего эффект кавитации. Выход имидазолинов составил 90-95%. Исследовано влияние синтезированных имидазолинов на смазывающие свойства малосернистых дизельных топлив, обладающих низкими смазывающими свойствами. Результаты показали, что синтезированные имидазолины в концентрациях 200-250 ppm могут применяться в качестве присадок, улучшающих смазывающие свойства дизельных топлив.

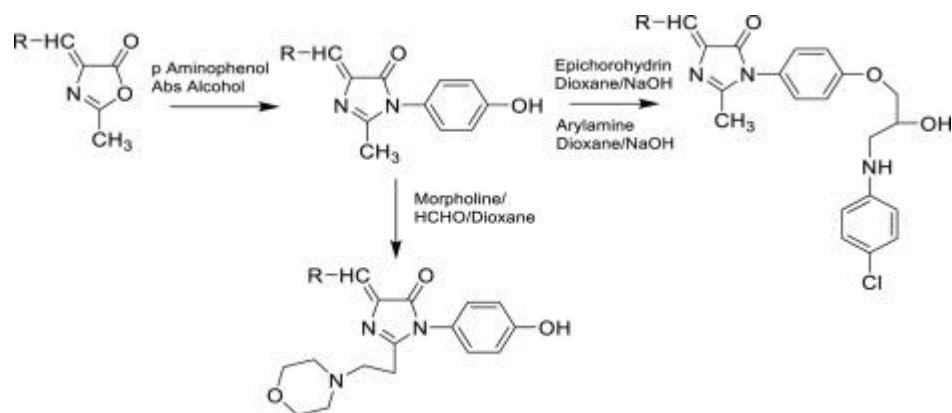


В работе [10] описывается микроволновый синтез имидазолинов с длинной цепью на основе пальмовой жирной кислоты и диэтилентриамина (ДЭТА) в отсутствие растворителя. Реакция осуществляется в открытом сосуде, и было обнаружено, что продукты, полученные этим методом, имеют хорошие выходы и высокую чистоту. Этот метод приводил к образованию имидазолина за очень короткое время 5-10 минут и давал выход 89-91% по сравнению с очень большим временем 8-10 часов и более низким выходом 75-80% при использовании обычного метода термической конденсации.

Трехкомпонентный синтез имидазолинов также описан в работе [11]. Разработан простой и эффективный метод синтеза 2-имидазолинов путем одnoreакторной реакции различных нитрилов с этилендиамином в присутствии гидросульфида натрия в качестве катализатора с высоким выходом [12].

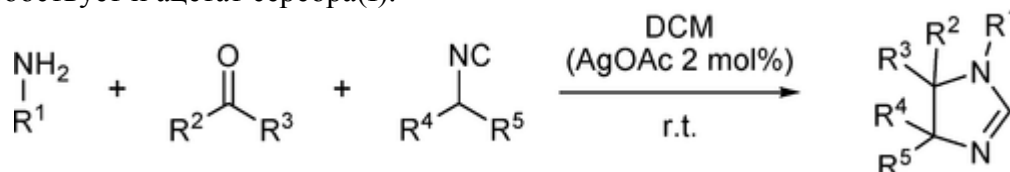
В работе [13] альдегиды соответственно превращали в соответствующие 2-имидазолины с хорошими выходами по реакции с этилендиамином с использованием фосфата железа (III) в водной среде в условиях кипячения с обратным холодильником. Кроме того, нитрилы превращали в соответствующие 2-имидазолины в условиях отсутствия растворителя при 100°C. Использование гетерогенного и пригодного для повторного использования катализатора, воды в качестве растворителя и отсутствия растворителя является лучшей средой с точки зрения зеленой химии.

Синтезирован и охарактеризован ряд замещенных производных имидазолина [14]. Соединения тестировали *in vivo* на их антигипертензивную, обезболивающую, антиагрессивную, депрессивную, антидепрессантную активность и активность ALD₅₀. Синтезированные соединения показали активность сердечно-сосудистой системы, а также центральной нервной системы и являются потенциальными кандидатами в качестве лекарственных средств среди всех пятнадцати протестированных соединений. Все эти соединения показали лучшую антигипертензивную, обезболивающую, антиагрессивную и депрессивно-антидепрессивную активность, чем эталонные соединения клонидин, морфин, диазепам и имипрамин соответственно. Большинство соединений показали ALD₅₀ >500 мг/кг.



Многокомпонентная реакция между аминами, альдегидами и изоцианидами, несущими кислый α-протон, обеспечивает легкий доступ к разнообразным высокозамещенным 2-имидазолинам [15]. Ограничения метода, по-видимому, определяются реакционной способностью изоцианида и стерическим объемом образующегося *in situ*

имина, а не наличием дополнительных функциональных групп у имина. Менее реакционноспособные изоцианиды, например *p*-нитробензилизоцианид, успешно реагируют с аминами и альдегидами при использовании каталитического количества ацетата серебра (I). Некоторые из полученных *p*-нитрофенилзамещенных 2-имидазолинов окисляются воздухом до соответствующих имидазолов. Различия в реакционной способности используемых изоцианидов объясняются с использованием расчетов DFT. Проведению сложных реакций с кетонами вместо альдегидов в качестве оксосоединения в данной реакции способствует и ацетат серебра(I).

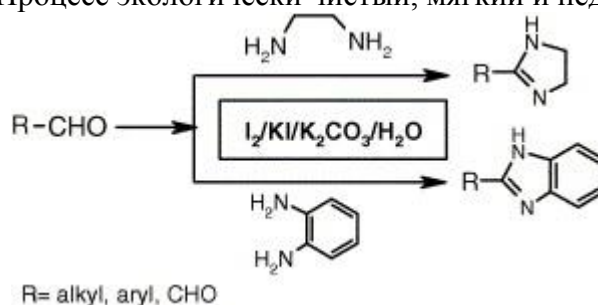


Показано [16], что этил (E)- и (Z)-3-арил-3-хлор-2-цианопропеноаты стереоселективно реагируют с 1,2-диаминами при комнатной температуре с образованием этил-(Z)-3-(2-аминофениламино)-3-арила-2-цианопропеноатов, тогда как при более высоких температурах происходит циклизация и образуются имидазолы и имидазолины с выходами от умеренных до высоких.

Отмечается [17], что катионные поверхностно-активные вещества с высокой молекулярной массой перспективны в качестве гидрофобизаторов почвы для сбора воды. В частности, были исследованы продукты реакции 2 молей жирных кислот с 1 молем диэтилентриамина. Определены оптимальные условия образования имидазолинов, а также N-(2-аминоэтил)производных с открытой цепью, т.е. диамидов. Насыщенные жирные кислоты, от пеларгоновой до бегеновой, олеиновой, элаидиновой, а также талловый жир, жирные кислоты таллового жира и гидрогенизированные жирные кислоты таллового жира превращались в течение 6 часов при 150°C с образованием диамидов. Жирные имидазолины были синтезированы путем циклизации диамидов при 150°C в течение 2 часов при пониженном давлении с выходом 92%. Неочищенные имидазолины очищали кристаллизацией. Жирные имидазолины легко гидролизуются по связи C=N имидазолинового кольца водой или разбавленным спиртом.

В работе [18] показан легкий и удобный метод получения имидазолинов в присутствии микроволнового облучения.

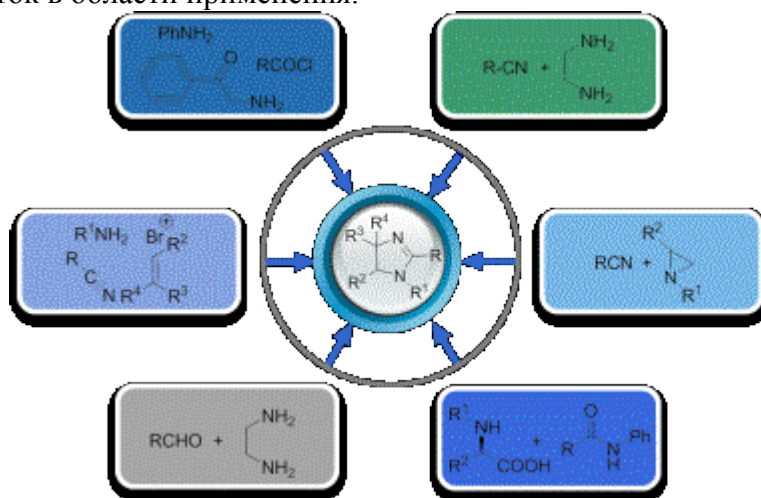
Система I₂/KI/K₂CO₃/H₂O окисляет связи углерод-азот для синтеза имидазолинов и бензимидазолов из альдегидов и диаминов в анаэробных условиях в воде при 90°C с отличными выходами [19]. Процесс экологически чистый, мягкий и недорогой.



Сообщается [20] о быстром и эффективном получении 2-имидазолинов и бис-имидазолинов реакцией этилендиамина или 1,2-пропандиамина с нитрилами в присутствии каталитических количеств вольфрамокремниевой кислоты, нанесенной на SiO₂ в условиях кипячения с обратным холодильником. Преимуществами этого метода являются умеренное время реакции, хороший или высокий выход и возможность проведения крупномасштабных реакций.

Как важный класс гетероциклических каркасов, 2-имидазолины и их производные представляют собой особый интерес [21]. Основываясь на их хорошей реакционной способности и биологической активности, они широко используются в области лекарств и

фармацевтики, химии натуральных продуктов, синтетической органической химии, координационной химии, антикоррозионной химии и гомогенного катализа. Значительные усилия были направлены на синтез и применение таких соединений. В этом обзоре представлены результаты недавно разработанных методов получения 2-имидазолинов и их последних разработок в области применения.



Представлен новый метод синтеза имидазолинов как из хиральных, так и из рацемических азиридинов [22]. Целью синтеза таких гетероциклов была их известная биологическая активность. Предыдущие исследования привели к разработке метода диастереоселективного синтеза рацемических имидазолинов из опосредованного триметилсилилхлоридом (3+2)циклоприсоединения иминов с азлактонами. Эта методология позволила получить доступ к различным имидазолинам

Имидазолины и бензимидазолы были эффективно синтезированы с высокими выходами путем обработки 1,2-диамина альдегидами с использованием координационного комплекса металла $K_4[Fe(CN)_6]$ в качестве катализатора [23]. Метод проводили в условиях отсутствия растворителя путем окисления связи углерод-азот. Процесс экологически чистый, мягкий и недорогой.

В статье [24] сообщается о синтезе 2-гидрокси-3-[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-хлорбензиламиноэтилнонимидазолинов в результате реакции взаимодействия 2-(метилциклогексенизопропил)-4-хлорфенолов с формальдегидом и аминоэтил-нонимидозалином. Реакции аминотилирования были выполнены при температуре 80°C в течение 2 часов с участием растворителя (бензол). 2-Гидрокси-3-(метилцикло-гексенизопропил)-5-хлорбензиламиноэтилнонимидазолины получают с выходом 69.2-77.8% (в расчете на исходное сырье) в результате реакции взаимодействия 2-(метилциклоалкил)-4-хлорфенолов с формальдегидом и амином в мольном соотношении 1:1:1.

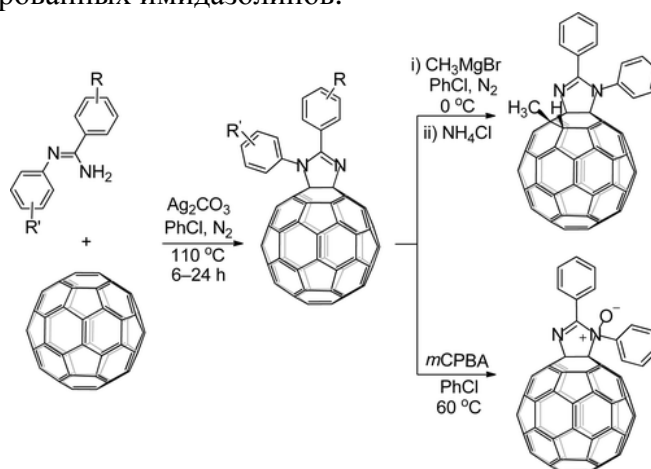
В работе [25] имидазолин-линолевые производные триэтилететрамина (ТЕТА) и линолевой кислоты (LNA) были успешно синтезированы без использования растворителя с использованием метода MAOS (микроволнового органического синтеза) при изменении времени реакции. ТЕТА-LNA имидазолин находился в смеси с имидазолин-олеиновым производным с оптимальной массой 1,70 г при времени реакции 9 мин. Кроме того, структура имидазолина ТЕТА-LNA была подтверждена с использованием спектральных данных FTIR, UV-Vis и LC-MS/MS. Его активность в качестве ингибитора коррозии измеряли путем изменения концентрации ТЕТА-LNA в 1% NaCl с использованием циклической вольтамперометрии, а затем обрабатывали методом поляризации Тафеля для получения процентной эффективности ингибирования (% ИЕ). Наивысшая активность ингибитора коррозии была достигнута при 500 ppm с % ИЕ 89,3%.

Сообщается [26] о легком твердофазном синтетическом методе включения мотива имидазолинового кольца, заместителя *транс*-пептидной связи, в биоактивные пептиды. Описанный пример представляет собой синтез имидазолинового пептидомиметического

аналога нейропептида пирокенина насекомых посредством реакции циклизации иминиевой соли, полученной из предшествующей аминокислоты и 2,4-диаминопропановой кислоты.

Описан катализируемый палладием многокомпонентный синтез 2-имидазолинов [27]. Эта реакция протекает путем сочетания иминов, хлорангидридов и монооксида углерода с образованием карбоксилатов имидазолиния с последующим декарбоксилированием. Обнаружено, что декарбоксилирование в CHCl_3 приводит к смеси имидазолиния и солей имидазолия. Однако добавление бензойной кислоты подавляет ароматизацию и дает транс-дизамещенные имидазолины с хорошим выходом. Объединение этой реакции с последующим удалением азотной защиты обеспечивает общий синтез имидазолинов из нескольких доступных строительных блоков.

Отмечается [28], что карбонат серебра стимулировал реакцию [60]фуллера с (*Z*)-*N*-арилбензамидинами с получением беспрецедентных C_{60} -конденсированных производных имидазолина с высокими выходами. Можно использовать субстраты как с электронодонорными, так и с электроноакцепторными группами в ароматических кольцах. Кроме того, исследовали электрохимию и дальнейшую селективную функционализацию полученных C_{60} -конденсированных имидазолинов.



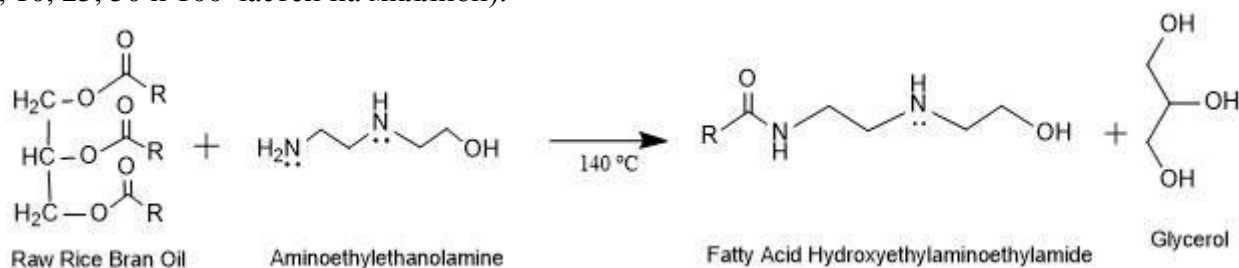
Описан эффективный одnoreакторный способ получения 2-имидазолинов из альдегидов и этилендиамина с использованием молекулярного йода и карбоната калия в абсолютном этаноле при 25-30°C под действием ультразвукового излучения [29]. Стратегия синтеза имеет следующие преимущества: мягкие условия и низкие затраты, легкодоступный катализатор, короткое время реакции, простота операции и выходы от хороших до отличных.

Реакции различных ароматических и алифатических альдегидов с этилендиаминном с последующей обработкой *N*-йодсахарином протекают при комнатной температуре с получением соответствующих дигидроимидазолов с высокими выходами [30]. Процесс простой, быстрый и удобный.

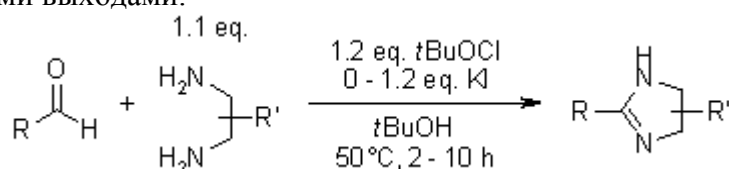
Конденсация 4-*N,N*-диметиламинобензальдегида с гидразингидратом в среде метанола дает *N*-амино-4-*N,N*-диметиламинофенилазометин [31]. Различные ароматические альдегиды при обработке бензоилглицином в среде уксусного ангидрида и ацетата натрия дают 4-замещенные бензилидин-2-фенил-5-оксазолиноны. 4-замещенные бензилидин-2-фенил-5-оксазолиноны при кипячении с *N*-амино-4-*N,N*-диметиламинофенилазометином в среде пиридина дают 1-(4'-*N,N*-диметиламинобензилидинамино)-2-фенил-4-(замещенный бензилидин)-5-оксоимидазолин. Вновь синтезированные соединения охарактеризованы на основании данных элементного анализа и данных ЯМР ^1H , ИК спектров. Синтезированные соединения проверены на антимикробную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий. Некоторые продукты проявляли сравнимую активность с нестандартными препаратами в той же концентрации.

В связи с высоким содержанием масла в работе [32] предлагается использовать побочный продукт агропромышленного производства (рисовые отруби) в качестве устойчивого варианта синтеза экологически безопасных ингибиторов коррозии.

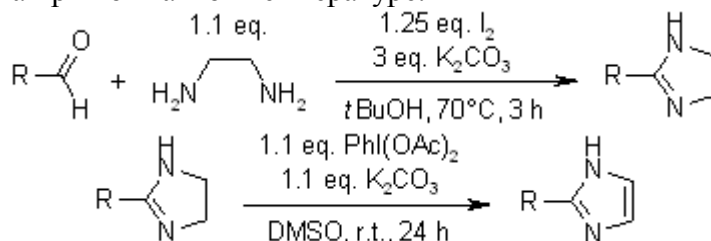
Осуществляли экстракцию и характеристику сырого масла из рисовых отрубей, а ингибиторы имидазолинового типа синтезировали из молярного соотношения 1:3 (масло:аминоэтилэтанолламин). Ингибиторную способность полученного продукта к коррозии оценивали с помощью электрохимических методов, таких как потенциодинамические поляризационные кривые и мониторинг коррозии в реальном времени. Ингибирующую способность синтезированного соединения оценивали на стали API X-70 с использованием солевого раствора (3,5 мас.% NaCl), насыщенного CO₂. Оценку проводили при трех температурах (30, 50 и 70°C) и различных концентрациях ингибитора (0, 5, 10, 25, 50 и 100 частей на миллион).



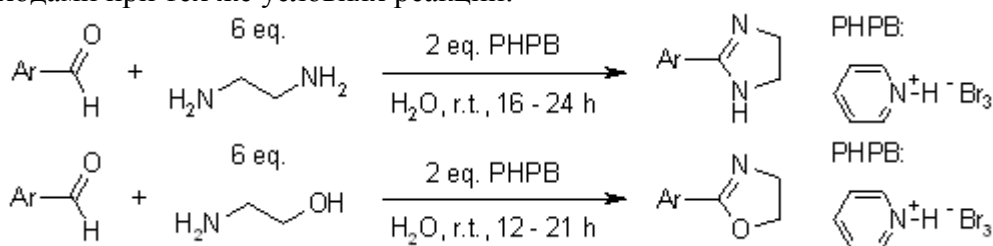
Эффективное получение 2-имидазолинов было достигнуто из альдегидов и этилендиамина в присутствии трет-бутилгипохлорита [33]. С помощью этого метода 1,3-бис(имидазолин-2-ил)бензол и 2,6-бис(имидазолин-2-ил)пиридин, которые действуют как хиральные лиганды, могут быть получены непосредственно из соответствующих диальдегидов с высокими выходами.



2-Имидазолины легко и с хорошими выходами получают реакцией альдегидов и этилендиамина с йодом в присутствии карбоната калия [34]. 2-Имидазолины легко окислялись до соответствующих имидазолов с хорошими выходами с использованием (диацетоксиiodo)бензола при комнатной температуре.

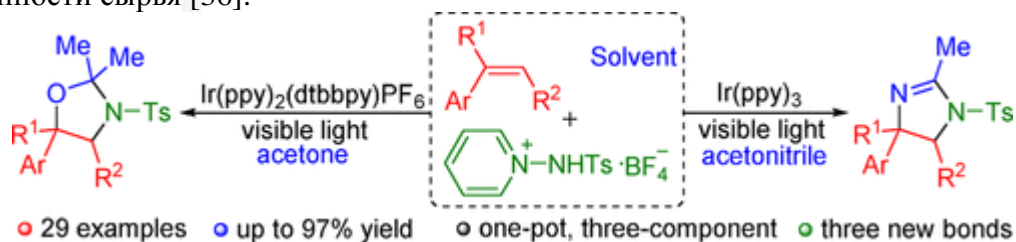


В работе [35] различные 2-оксазолины были получены из ароматических альдегидов и 2-аминоэтанола с пербромидом гидробромида пиридиния в воде при комнатной температуре. Реакция ароматических альдегидов с этилендиаминном дает 2-имидазолины с хорошими выходами при тех же условиях реакции.

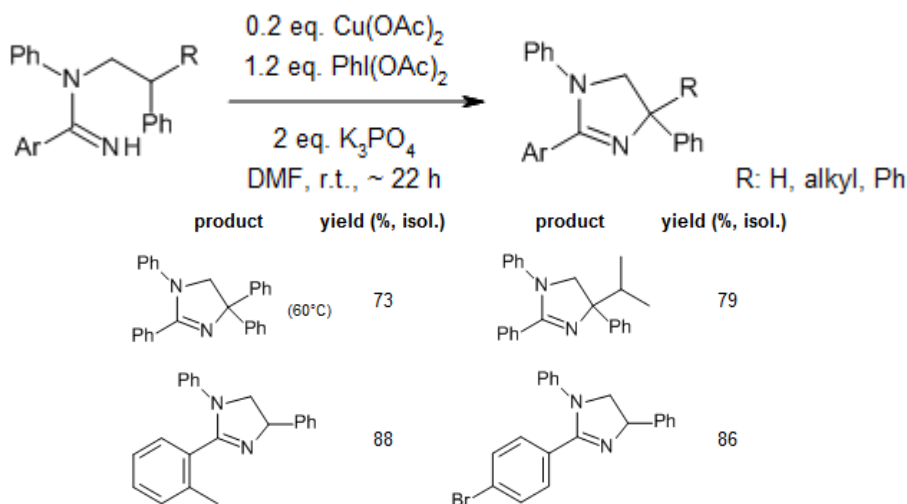


Разработана одnoreакторная трехкомпонентная каскадная реакция, сочетающая катализируемое фоторедоксом радикальное присоединение и формальное [3+2] аннелирование. С помощью этого подхода были достигнуты очень точные синтезы производных имидазолина и оксазолидина. Преимущества этого преобразования

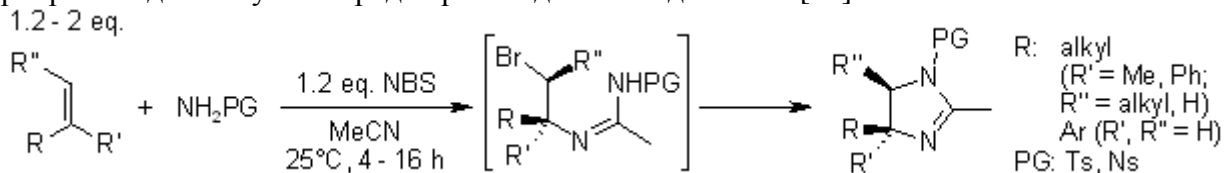
закljučаются в отличных выходах, мягких условиях реакции, простоте эксплуатации и легкой доступности сырья [36].



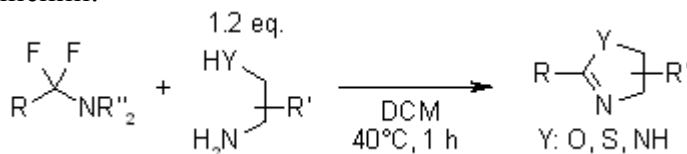
Использование $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в качестве катализатора в присутствии $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ и K_3PO_4 позволяет аминировать алифатические связи C-H N-алкиламидинов с образованием дигидроимидазолов и тетрагидропиримидинов. Последующее гидридное восстановление дает соответствующие диамины [37].



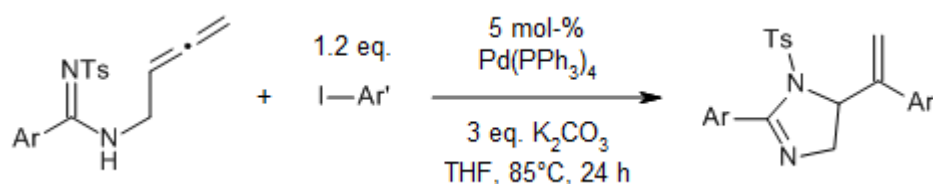
Новый однореакторный синтез, инициированный катионным бромом, с использованием олефина, нитрила, амина и N-бромсукцинимидом дает имидазолины с хорошими выходами. Олефиновые субстраты и нитрильные компоненты можно гибко варьировать для получения ряда производных имидазолина [38]

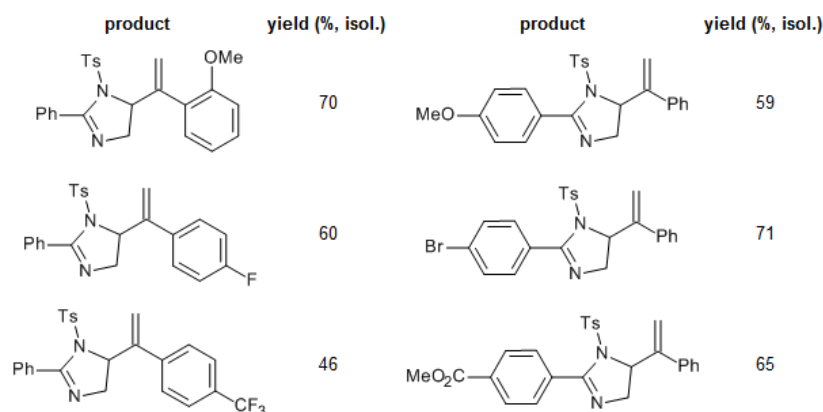


Мягкая реакция α,α -дифторалкиламинов с β -аминоспиртами, β -аминотиолами и β -диаминами дает соответствующие производные оксазолина, тиазолина и имидазолина соответственно [39]. Условия применимы для синтеза оптически активных гетероциклических соединений.

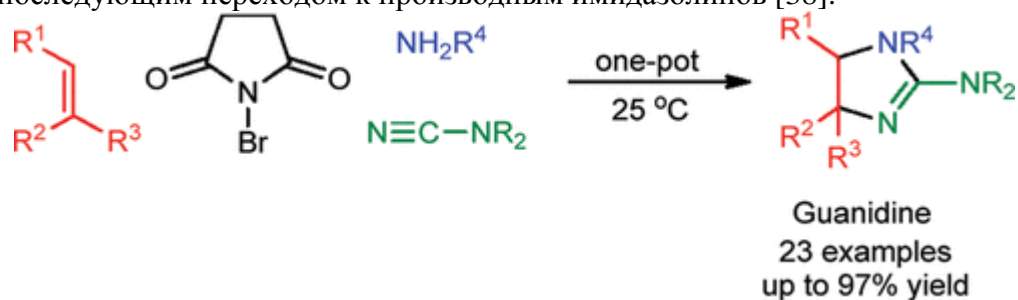


Катализируемая палладием циклизация 2,3-аллениламинов с арилиодидами дает полизамещенные производные 2-имидазолина с хорошими выходами за счет образования новых связей углерод-углерод и углерод-азот в одной операции синтеза [40]

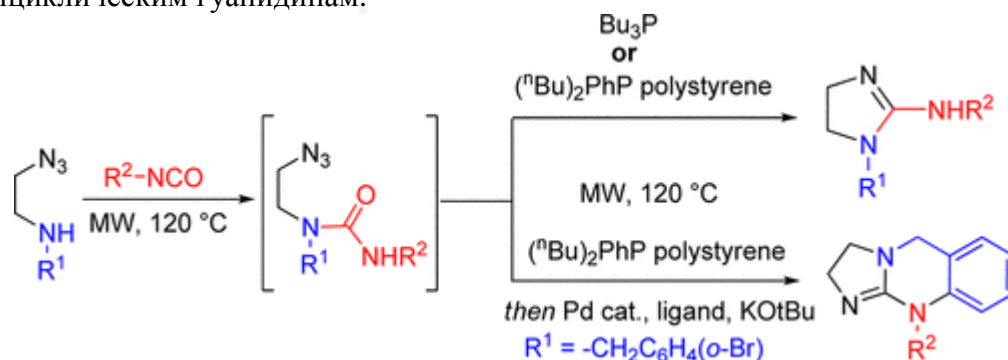




Новая электрофильная одnoreакторная реакция олефина, цианимида, амина и N-бромсукцинимида позволяет синтезировать ряд производных гуанидина с очень хорошими выходами, с последующим переходом к производным имидазолинов [38].



Разработан новый путь конструирования 2-аминоимидазолидинов, включающих аналоги α_2 -адренергического агониста клонидина [41]. Ключевым этапом является внутримолекулярная микроволновая циклизация Штаудингера/аза-Виттига промежуточного соединения мочевины, генерируемого *in situ* (образованного реакцией β -аминоазида и изоцианата) при обработке Bu_3P или фосфиновым реагентом на полимерном носителе, что позволяет введение различных заместителей в N1 и 2-амино функции. Кроме того, был разработан полезный одnoreакторный метод Штаудингера/аза-Виттига/Бухвальда-Хартвига, ведущий к бициклическим гуанидинам.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shafaat M., Mehedi A., Tepe J. Recent Advances in the Synthesis of Imidazolines (2009–2020) // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2020. Vol. 362, N 20. pp. 4189-4225
2. Riebsomer J.L. The Synthesis of Imidazolines from 1,2-Diamines and Carboxylic Acids // *J. Amer. Chem. Soc.* 1948. Vol. 70, N 4. pp. 1629-1632
3. Aueeja T., Redliks S., Gopinathan A. An overview of one-pot synthesis of // *Current Organic Chemistry*. 2020. Vol. 24, N 20. pp. 2341-2355
4. Hiromichi F., Kenichi M., Kubo O. One-pot synthesis of imidazolines from aldehydes: detailed study about solvents and substrates // *Tetrahedron*. 2007. Vol. 63, N3. pp. 638-643

5. Coin C., Dubourdeaux P., Bayle P-A. Imidazoline synthesis: mechanistic investigations show that Fe catalysts promote a new multicomponent redox reaction // *Dalton Trans.* 2021. Vol. 50, N 19. pp. 6512-6519
6. Yingzhong Z., Lufie X., Meng Z. A Series of Imidazole Derivatives: Synthesis, Two-Photon Absorption, and Application for Bioimaging // *Biomed. Research Inter.* 2015. Vol. 965. pp. 386-391
7. Servi S. The efficient synthesis of 2-arylamino-2-imidazolines, 2-heteroaryl-substituted benzimidazoles, and their morpholin-4-ylmethyl derivatives // *South African Journal of Chemistry.* 2002. Vol. 55. pp. 119-123
8. Abbasov V.M., Mamedova T.A., Kasamanli Kh. H. Synthesis of imidazolines of fatty acids and their study as additives to diesel // *Azerb. Chem. Journal.* 2014. N 2. c. 21-26
9. Abbasov V.M., Mamedova T.A., Kasamanli Kh. H. Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels // *Open Journal of Synthesis. Theory and Applications.* 2015. Vol. 4, N 2. pp. 4236-4241
10. Bajrai-Tripathy D., Tyagi V.K. Synthesis of fatty imidazolines based on palm fatty acids and diethylenetriamine through microwave irradiation and their characterization // *heterocyclic Communications.* 2007. Vol. 13, N 6. pp. 1515-1519
11. Snieckus V. A Three-Component Synthesis of Imidazolines // *Synfacts.* 2012. Vol. 8, N 2. pp. 146-149
12. Min S., Wei H-T., Dong L. Mild and Efficient One-Pot Synthesis of 2-Imidazolines from Nitriles Using Sodium Hydrosulfide as Catalyst // *Synthetic Communications.* 2008. Vol. 38, N 18. pp. 3151-3158
13. Behbahani F., Shiebani-Daloe T., Parisa Z. Solvent-free and Water Mediated Synthesis of 2-Substituted Imidazolines Using Iron (III) // *Current Organic Chemistry.* 2013. Vol. 17, N 3. pp. 296-303
14. Malhotra V., Vars M., Nath R. Synthesis and biological evaluation of imidazoline derivatives as potential CNS and CVS agents // *Bioorganic and Medicinal Letters.* 2020. Vol. 30, N 23. pp. 127595-127601
15. Bon R., Vilet B., Sprekels N. Multicomponent Synthesis of 2-Imidazolines // *J. Org. Chem.* 2005. Vol. 70, N 9. pp. 3542-3553
16. Lonnqvist J-E., Holmstrom T., Jalander L. Synthesis of imidazoles and imidazolines from 1,2-diamines and ethyl (E)- and (Z)-3-aryl-3-chloro-2-cyanopropenoates // *Journal of Chemical Research.* 2002. Vol. 1. pp. 7-17
17. Bistline R., Hampson J-W., Linfield W. Synthesis and properties of fatty imidazolines and their N-(2-aminoethyl) derivatives // *Journal of American Oil Society.* 1983. Vol. 60. pp. 823-828
18. Baltork M., Abdollahi M. Microwave-Assisted Facile and Convenient Synthesis of Imidazolines // *Bulletin of the Korean Chemical Society.* 2003. Vol. 24, N 3. pp. 1354-1356
19. Gogoi P, Konwat D. An efficient and one-pot synthesis of imidazolines and benzimidazoles via anaerobic oxidation of carbon–nitrogen bonds in water // *Tetrahedron Letters.* 2006. Vol. 47, N 1. pp. 79-82
20. Nasr-Esfahani M. Efficient catalytic synthesis of 2-imidazolines and bis-imidazolines with silica supported tungstosilicic acid // *ARKIVOC – archive for organic chemistry.* 2010. Vol. 2, N 2. pp. 97-109
21. Zhou B., Zhang J., Li X. Progress in the Synthesis and Applications of 2-Imidazolines // *Chinese Journal of Organic Chemistry.* 2013. Vol. 33, N 3. pp. 423-429
22. M.R. Synthesis of imidazolines from aziridines // *Dissertation work.* Michigan. USA. 2010. 124 p.
23. A-Sh., Patil V. An Efficient solvent-free synthesis of imidazolines and benzimidazoles using $K_4[Fe(CN)_6]$ catalysis // *Organic Communications.* 2012. Vol. 5, N 1. pp. 12-17
24. Agamaliyev Z.Z. Synthesis of 2-hydroxy-3-(methylcyclohexenylisopropyl)-5-chlorobenzylaminoethylnonylimidazolines // *Chemical Problems.* 2018. N 2. pp. 218-223

25. Yuniastuti A., Rahayu U., Nurani A. Synthesis of imidazoline-linoleic derivative using MAOS (Microwave Assisted Organic Synthesis) method and its activity as corrosion inhibitor towards carbon steel // AIP Conference. 2019. Vol. 2168, N 1. pp. 20607-20611
26. Kaczmarek K., Pacholczyk B., Albrecht L. Solid-Phase Synthesis of an Insect Pyrokinin Analog Incorporating an Imidazoline Ring as Isosteric Replacement of a *trans* Peptide Bond // Molecules. 2021. Vol. 26, N 11. pp. 3271-3275
27. Boran X., Worrall K., Amdsten B. Palladium-Catalyzed Multicomponent Synthesis of 2-Imidazolines from Imines and Acid Chlorides // Molecules. 2012. Vol. 17, N 12. pp. 13759-13768
28. Cheng L., Liu R., Dan D. Synthesis and Functionalization of [60]Fullerene-Fused Imidazolines // Org. Letters. 2013. Vol. 15, N 7. pp. 1532-1535
29. Guo F.-C., Hong Y., Xiao N. Efficient Synthesis of 2-Imidazolines in the Presence of Molecular Iodine Under Ultrasound Irradiation // Australian Journal of Chemistry. 2014. Vol. 67, N 10. pp. 1516-1521
30. Alinezhad H., Nemati K., Zar M. Efficient one-pot room-Temperature synthesis of 2-imidazolines from // Izvestiya po Khimiyi. Bulgarska Akademiya Nauk. 2015. Vol. 47, N 3. pp. 804-808
31. Thakare T.W., Rathod A., Doshi A. Synthesis, characterization and antimicrobial screening of novel substituted 5-oxo-imidazoline // Oriental Journal of Chemistry. 2010. Vol. 26, N 3. pp. 1025-1030
32. Reyes E., Zuniga-Dias J., Quinto A. Rice Bran as Source for the Synthesis of Imidazoline-type Inhibitors: Synthesis and Corrosion // International Journal of Electrochemical Science. 2018. Vol. 13, N 1. pp. 102-118
33. Ishihara M., Togo H. Facile Preparation of 2-Imidazolines from Aldehydes with *tert*-Butyl Hypochlorite // Synthesis. 2007. N 3. pp. 1939-1942
34. Ishihara M., Togo H. An Efficient Preparation of 2-Imidazolines and Imidazoles from Aldehydes with Molecular Iodine and (Diacetoxiiodo)benzene // Synlett. 2006. N 4. pp. 227-230
35. Sayama S. A Convenient Synthesis of Oxazolines and Imidazolines from Aromatic Aldehydes with Pyridinium Hydrobromide Perbromide in Water // Synlett. 2006. N 3. pp. 1479-1484
36. Chen J.-Q., Wan Y., Wei Y. Photoredox-Induced Functionalization of Alkenes for the Synthesis of Substituted Imidazolines and Oxazolidines // J. Org. Chem. 2017. Vol. 82, N 1. pp. 243-249
37. Chen H., Sanjaya S., Wang Y.-F. Copper-Catalyzed Aliphatic C-H Amination with an Amidine Moiety // Org. Lett. 2013. Vol. 15. pp. 212-215
38. Ling Z., Zhou J., Kiat C. *N*-Bromosuccinimide Initiated One-Pot Synthesis of Imidazoline // Org. Lett. 2011. Vol. 13. pp. 2448-2451
39. Fukuhara T., Hasegawa C., Hara S. A Facile Synthesis of Oxazolines, Thiazolines, and Imidazolines Using α,α -Difluoroalkylamines // Synthesis. 2007. N 5. pp. 1528-1534
40. Liu Y., Zhang C., Liang X. Synthesis of 2-Imidazolines via Palladium-Catalyzed Cyclization Reaction of 2,3-Allenyl Amines and Aryl Iodides // Synthesis. 2020. Vol. 52. pp. 901-908
41. Kumar R., Ermolat D., Van-Der Eycken E. Synthesis of Differentially Substituted 2-Aminoimidazolidines via a Microwave-Assisted Tandem Staudinger/Aza-Wittig Cyclization // J. Org. Chem. 2013. Vol. 78, N 11. pp. 5737-5743

Информация об авторах

В.Г. Бабаева – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» *НАНА*.

Information about the authors

V.H. Babayeva – senior researcher, candidate of chemical sciences laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" *ANAS*.

Ламия Гулу гызы Вализаде

Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан, lamiyavalizada@gmail.com

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И МЕЛИОРАНТЫ НА ОСНОВЕ ЗОЛЫ

Аннотация. В представленной статье показаны направления в области применения золы в качестве минеральных удобрений и мелиорантов. Показаны перспективы и преимущества применения золы в этих процессах. Рассмотрен состав и основные характеристики золы и ее составляющих.

Ключевые слова: удобрения, мелиоранты, зола, микроэлементы, калий, азот, фосфор, кальций

Lamia G. gizi Valizade

Institute of Petrochemical Processes, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan, lamiyavalizada@gmail.com

MINERAL FERTILIZERS AND AMELIORANTS BASED ON ASH

Abstract. The presented article shows directions in the field of ash application as mineral fertilizers and ameliorants. The prospects and advantages of using ash in these processes are shown. The composition and main characteristics of ash and its components are considered.

Key words: fertilizers, ameliorants, ash, trace elements, potassium, nitrogen, phosphorus, calcium

Зола представляет собой минеральный остаток, образующийся при сжигании различных органических веществ. В первую очередь, это хорошее калийно-фосфорное и известковое удобрение. Но она содержит еще до 30 минеральных компонентов, в том числе, массу микроэлементов. В ней есть калий, кальций, фосфор, магний, микроэлементы – железо, кремний, сера, бор, марганец и другие. Но в ней совсем не содержится азота. В ней абсолютно нет хлора, отрицательно влияющего на рост многих культур (например, капусты, картофеля). Состав золы зависит от сжигаемого материала. Зола березовых дров богата калием и фосфором (14 и 7%, соответственно), кальцием (свыше 30%). Ценную золу дает ботва картофеля, которая содержит свыше 20% калия, до 8% фосфора и около 32% извести. Калием и кальцием очень богата зола из соломы гречихи и подсолнечника. Наименее ценной является зола торфа и каменного угля.

Повышенное содержание кальция в золе обуславливает ее раскисляющие свойства. Наибольшее количество соединений кальция содержит зола древесных лиственных и хвойных пород. Однако не следует пренебрегать и сжиганием сорняков, разнотравья – в такой золе больше калия. При внесении золы происходит раскисление почвы, а одновременно – подавление патогенной микрофлоры, предпочитающей кислую среду для развития. Она также нелюбима некоторыми вредителями, что можно успешно использовать для безопасной борьбы с ними. Внесение золы очень желательно под те культуры, которые предпочитают почвы от слабокислой до щелочной. Из цветочных культур это календула, левкой, анютины глазки, гипсофила, настурция, петуния, душистый табак, тюльпаны, лилии, гиацинты, хризантемы, астры, колокольчики, маргаритки, клематисы, розы, шалфей, котовник, дельфиниум, барбарисы, пионы. Из овощных культур с благодарностью отнесутся на внесение золы капустные, томаты, картофель, огурцы, корнеплоды. При пересадках

комнатных растений полезно добавить 2 столовые ложки золы на 1 л грунта для любимых гераней, фуксий, цикламенов. Обычно золу вносят в сухом виде при подготовке почвы к посадке растений. Нормы внесения зависят от кислотности и качества почвы и потребностей выращиваемых культур. Хранят золу в сухом месте, так как при намокании она теряет один из самых ценных компонентов – калий. Зола хорошего качества может служить заменой калийным удобрениям. Однако и намокая зола сохраняет массу ценных веществ, ее используют при компостировании либо для внесения в жидком виде. Можно добавлять настой золы в растворы минеральных удобрений для подкормок, но нельзя сочетать ее с растворами органических удобрений.

Таким образом, основные преимущества золы таковы: дешевое (бесплатное) сырье; простота самостоятельного изготовления; экологичность; сбалансированный состав; отсутствие срока годности при соблюдении условий хранения.

Ценность золы определяется следующими показателями: стимуляция роста и ускорение обмена веществ растений; активация фотосинтеза; улучшение всасывания полезных веществ; усиление прироста зелени, как от азотного удобрения; повышение стойкости культур к морозам.

Целью работы [1] являлась оценка влияния золы от сжигания растительной биомассы ивы и пенсильванских веерных лепестков на урожайность ивы, выращиваемой как энергетическая культура, и на свойства почвы. Трехлетний вегетационный опыт проводили на субстратах с суглинисто-песчаным гранулометрическим составом. Нормы внесения золы основывались на потребности в калийных удобрениях. Был проведен инкубационный эксперимент для определения влияния золы на основе биомассы на свойства почвы. Три почвы с текстурными категориями инкубировали в течение 3 месяцев с золой, дозы которой определяли исходя из гидролитической кислотности почв ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{2}$ и 1,0 Нн). Было обнаружено, что зола, полученная от сжигания ивы или пенсильванских веерных лепестков, может применяться вместо фосфорных, калийных и магниевых удобрений при выращивании энергетической ивы. Поглощение растениями фосфора, калия и магния из золы не отличалось от их поглощения растениями при подаче минеральных солей. Внесение этих щелочных зол повысит содержание в почве фитодоступных форм фосфора, калия и магния. Исследованная зола обогатила почву микроэлементами.

Исследования по выщелачиванию золы [2] показали, что зола растений действует как удобрение с постепенным высвобождением в естественных условиях увлажнения и высыхания, замораживания и оттаивания. Зола от горячих поверхностей (поверхность почвы $>300^{\circ}\text{C}$) выделяла больше питательных веществ, чем зола от легких ($<180^{\circ}\text{C}$). Наибольшее количество питательных веществ выделялось в первые 300 см³ воды через образец. Различное количество биогенных элементов высвобождалось при использовании дистиллированной воды и природных осадков в качестве выщелачивающих агентов. Выделения кальция и магния из золы были более или менее равномерными независимо от объема выщелоченной золы. Для большинства других элементов большая зольность (объем или глубина) означала больше высвобождаемых питательных веществ, но не обязательно в линейной зависимости. Почва должна иметь емкость катионного обмена не менее 9 мэкв/100 г (без камней, 50% насыщение основаниями, глубина корней 80 см), чтобы вместить питательные вещества, выделяемые в первый год из слоя золы толщиной 2 см.

Все более высокая стоимость минеральных удобрений и предпочтительная экономичная утилизация древесной золы вызвали необходимость исследования использования древесной золы для снижения нормы внесения удобрений при выращивании кукурузы [3]. Сравнительное воздействие древесной золы и NPK 15-15-15 на кукурузу было исследовано в Акуре (Нигерия). Сорт кукурузы с открытым опылением, устойчивый к ложной мучнистой росе, был посажен на площади 60 × 30 см в рандомизированном эксперименте с полными блоками с четырехкратной повторностью, а навоз вносился кольцом на расстоянии 10 см от растения кукурузы. Был проведен предварительный анализ почвы, который включал взятие проб почвы перед внесением навоза. Были исследованы две

культуры кукурузы, и средние значения данных были рассчитаны для сравнения между обработками. Общая площадь листьев на растении, индекс площади листьев и содержание хлорофилла коррелировали с урожайностью зерна. Прибыльный отклик был рассчитан для подтверждения экономической целесообразности. Содержание хлорофилла и урожайность зерна были значительно выше при 200 кг/га смеси NPK 15-15-15 + 2 т/га древесной золы и при 300 кг/га NPK 15-15-15 по сравнению с другими обработками. Также был получен соответствующий более высокий чистый доход, что подтвердило, что смесь древесной золы и неорганических минеральных удобрений (NPK 15-15-15) является подходящей агрономической практикой для рентабельного производства кукурузы.

Большое количество золы, образующейся в результате сжигания биомассы в домашних условиях на кухнях в Гане, в настоящее время утилизируется, несмотря на ее потенциальную сельскохозяйственную ценность [4]. Это исследование было направлено на изучение потенциальной сельскохозяйственной ценности древесного угля и древесной золы с точки зрения различий в химическом и минералогическом составе, а также на определение пригодности царской водки, H_2SO_4 , уксуса и дистиллированной воды для извлечения питательных веществ для растений (Ca, Mg, K, Na и P). Химический состав определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии после экстракции царской водкой, H_2SO_4 , уксусом и дистиллированной водой, а минералогический состав определяли порошковой рентгеновской дифракцией. Показано, что зола древесного угля имела 0,2 единицы, 13 дм/м и на 7% выше ($P < 0,05$) рН, ЕС и ССЕ, соответственно, чем зола дров, тогда как последняя имела 6, 17, 43 и 139 мкг/г более высокое ($P < 0,05$) содержание As, Cu, Mg и Zn, соответственно, и больше минералов, 86% из которых богаты Mg. Кальцит и оксид кальция были доминирующими минералами, встречающимися в обоих пеплах, за которыми следовал манганат кальция ($CaMnO_3$). Для Ca подходили царская водка и уксус, для Mg, H_2SO_4 и царская водка подходили для P, Na и K практически растворялись во всех растворах. Свинец, Mn, Ni и Zn имели значения порядка сотен. Несмотря на то, что пепел различается, оба они содержат микроэлементы, биодоступность которых может различаться и не обязательно может приводить к поглощению растениями после внесения в поле. Это дает возможность для дальнейших исследований порогового содержания микроэлементов в древесной золе и их взаимосвязи с поглощением растениями при различных рН почвы и типах почв.

Отмечается [4], что повторное использование золы биомассы в сельском хозяйстве является важным вопросом для создания круговорота питательных веществ и экономии удобрений. Чтобы проанализировать эффект фосфорных удобрений золы биомассы сельскохозяйственных культур (зола рапсовой муки (RMA), зола соломы (SA) и зола зерновых культур (CA)) при взаимодействии с различными культурами, были проведены два эксперимента в горшках с бедным суглинистым песком с дефицитом P. Помимо трех обработок золой, другие обработки включали тройной суперфосфат (TSP) в качестве высокорастворимого источника фосфора, хлорид калия (KCl) в качестве высокорастворимого источника калия и контроль (CON) без фосфора и калия. Основные культуры (кукуруза, люпин, яровой ячмень, рапс) в первом опыте возделывали с апреля по май, а промежуточные культуры (редька масличная, фацелия, райграс итальянский, гречиха) - во втором опыте с августа по сентябрь. Параметры растений (биомасса и поглощение фосфора побегами), рН почвы, различные запасы фосфора в почве (общий фосфор (Pt), водорастворимый фосфор (Pw), растворимый в двойном лактате фосфор (Pdl), растворимый в оксалатах фосфор (Pox)), Исследовали сорбционную емкость по фосфору (ПСХ) и степень насыщения по фосфору (СПС). Удобрительный эффект золы биомассы был сравним с эффектом TSP. В среднем для всех культур самое высокое поглощение P (86,7 мг/горшка) было обнаружено после применения RMA, а самое низкое поглощение P (66,6 мг/горшка) было обнаружено для CON. Содержание фосфора в легко биодоступной почве (Pw и Pdl) значительно увеличивалось при внесении фосфора, независимо от того, вносился ли фосфор с золой или с высокорастворимым TSP. Эффекты фосфорных удобрений также зависели от возделываемых культур. Обработки золой привели к наибольшему повышению значений Pw

почвы в сочетании с возделыванием гречихи. После уборки гречихи содержание Р_w в контроле составляло 8,0 мг/кг, а в обработках золой от 13,9 мг/кг (СА) до 15,7 мг/кг (RMA). Из результатов этого исследования авторы пришли к выводу, что зола биомассы сельскохозяйственных культур может быть адекватным источником фосфора, сравнимым с источником хорошо растворимого коммерческого фосфорного удобрения.

Древесная зола, образующаяся в качестве побочного продукта сжигания биомассы, может быть устойчивым и разумным подходом к противодействию закисления и устранения дефицита питательных веществ в лесных почвах [6]. Авторы работы исследовали влияние древесной золы (WA) и комбинации WA + N (азот) на химические свойства почвы, рост и листовые питательные вещества *Zelkova serrata*, а также их потенциал в качестве почвоулучшителя на разных типах почв. Они применяли четыре уровня WA (0, 5, 10 и 20 Мг/га) и два уровня азотных удобрений (0 и 150 кг/га) на трех различных типах почвы: засоленная почва полигона (LS), лесная неплодородная почва. (FI) почва и лесная кислая (FA) почва. WA в целом улучшала рН почвы, органическое вещество, доступный Р, обменные катионы (K⁺, Na⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺) и ЕС трех почв, но его мелиоративный и нейтрализующий эффект был преобладающим в почве FA. Удобрение азотом было более эффективным для улучшения роста растений, особенно для производства биомассы в почвах LS и FI. Внесение WA значительно увеличило производство биомассы, когда она применялась в почве FA более 5 Мг/га, но более высокая дозировка WA (т.е. 20 Мг/га), по-видимому, оказывает негативное воздействие. Концентрации фосфора, калия и кальция в листе также имеют тенденцию к увеличению с увеличением количества WA. Таким образом, более низкие дозы WA без азота можно применять в качестве почвоулучшителя для противодействия кислотности лесной почвы и улучшения роста растений и концентрации питательных веществ в листе, тогда как азотные удобрения без WA можно добавлять для восполнения дефицита питательных веществ в почве на свалках и в неплодородных почвах. Это исследование должно улучшить наше понимание WA как устойчивого и разумного подхода к противодействию закисления и устранения дефицита питательных веществ в лесных почвах.

Альтернатива замене дорогих калийных удобрений, таких как KCl, должна быть изучена Индонезией как третьей по величине страной-производителем какао (*Theobroma cacao* L.) [7]. Целью данного исследования является изучение влияния внесения золы растительного происхождения (PDAsh) на питательный статус почвы и рост какао. Это исследование было проведено в Джембере, с использованием почвы из подрайона Балунг, Джембер, Восточная Ява. Две серии экспериментов с растениями какао и без них, состоящие из шести обработок в четырехкратной повторности, были заложены в рандомизированной полностью блочной схеме. Было применено шесть обработок K₂O: 0, 300, 600, 900, 1200 и 1500 мг/на 2,5 кг почвы. Результаты этого исследования показали, что применение PDAsh в качестве калиевого удобрения увеличивает доступность калия и магния в почве и содержание калия в растительных тканях. В случае Mn, концентрация в почве уменьшилась в эксперименте с растениями какао, с другой стороны, концентрация увеличилась там, где не было растений какао, и соотношение соответствовало квадратичной кривой. Результаты также показали, что применение PDAsh до 1500 мг K₂O/2,5 кг почвы привело к рН почвы 7,4 через два месяца после внесения и достигло 6,8 через 6 месяцев по сравнению с рН золы, равной 13. Применение PDAsh 700 мг/2,5 кг почвы приводил к оптимальному росту проростков какао по сравнению с другими протестированными дозировками с точки зрения высоты растения, диаметра растения, количества листьев, массы свежих и сухих побегов.

Показано [8], что летучая зола имеет большой потенциал в сельском хозяйстве из-за ее эффективности в улучшении состояния почвы и урожайности. Высокая концентрация элементов (K, Na, Zn, Ca, Mg и Fe) в летучей золе повышает урожайность многих сельскохозяйственных культур. Но по сравнению с другими секторами использование летучей золы в сельском хозяйстве ограничено. В этой статье представлен исчерпывающий обзор многочисленных исследований за последние четыре десятилетия, в котором

систематически освещаются важность, масштабы и понимание использования летучей золы в сельском хозяйстве. Авторы пришли к выводу, что, хотя в исследованиях были найдены некоторые решения проблем радиоактивности и содержания тяжелых металлов в летучей золе, необходимы долгосрочные подтверждающие исследования и демонстрации.

В работе [9] полевой эксперимент проводился в течение двух лет в песчаной кислой латеритной почве для изучения прямого воздействия летучей золы, органических отходов и химических удобрений на рис (*Oryza sativa*) и их остаточного воздействия на горчицу (*Brassica napus var glauca*), выращиваемую последовательно. Урожайность риса была выше при комплексном использовании летучей золы, органических отходов и химических удобрений по сравнению с применением только химических удобрений. Урожайность горчицы также была выше при остаточном воздействии первой, чем второй. Однако этого полезного остаточного эффекта при интегрированных источниках питательных веществ было недостаточно для посевов горчицы в тестовой почве с низким плодородием. Следовательно, помимо остаточного плодородия, необходимо было прямое внесение удобрений. Влияние летучей золы на средний эквивалент рисового эквивалента урожая рисово-горчичной последовательности было самым высоким (до 14 %), когда она использовалась в сочетании с органическими отходами и химическими удобрениями. В то время как прибавка урожая составила 10% при использовании в сочетании только с химическими удобрениями. Минимальное преимущество выхода, 3%, имело место, когда применялась только летучая зола. На эквивалентную урожайность последовательности выращивания риса и горчицы в равной степени влияли любые органические отходы. Содержание кадмия и никеля в рисовом зерне и соломе было меньше при прямом воздействии летучей золы. Применение только летучей золы было эффективным для повышения доступного фосфора в почве. Таким образом, комплексное использование летучей золы, органических отходов и химических удобрений было полезно для повышения урожайности, pH почвы, органического углерода и доступных азота, фосфора и калия в кислых суглинках. пачкаться.

Использование древесной золы в качестве удобрения в сельском хозяйстве является жизнеспособной альтернативой почвенным питательным веществам, поглощаемым сельскохозяйственными культурами [10]. Цель исследования состояла в том, чтобы оценить фитометрические и продуктивные особенности *Brachiaria brizantha* (сорт *BRS Piat ã*), удобренная древесной золой в бразильском Серрадо. Эксперимент проводили в теплице по полностью рандомизированной схеме с применением пяти норм древесной золы (0, 5, 10, 15 и 20 г/дм³) в пяти повторностях. Побеговые части растений подвергали трем последовательным срезам с 30-дневными интервалами каждый. Результаты были представлены на дисперсионный анализ и регрессионный анализ при 5% вероятности. Нормы древесной золы от 13 до 17 г/дм³ явно дали наилучшие результаты по высоте растений (102,24, 84,42 и 63,27 см), соотношению листьев и стеблей (1,61, 1, 78 и 1,94) и хлорофилловому индексу (46,66, 41,93 и 38,39) соответственно в течение первого, второго и третьей оценки. Отмечено увеличение сухой массы побегов и корневой части на 94 % при норме золы 20 г/дм³ по сравнению с обработкой с внесением древесной золы. Древесная зола влияет на фитометрические характеристики, увеличивает концентрацию хлорофилла и, таким образом, производство травы *BRS Piat ã* в Oxisol бразильского серрадо.

Целью работы [11] было выяснить, может ли использование древесной золы и шлама или их комбинации изменить микробиологические свойства почвы и рост растений. Вторая цель состояла в том, чтобы определить, могут ли высокие дозы этих добавок создавать проблемы с точки зрения выщелачивания нитратов, и можно ли такие проблемы компенсировать добавлением глинистого минерала, вермикулита. Установлено, что влияние шламов и золы на параметры микробной массы почвы незначительно, а состав бактериального сообщества существенно изменился. Мы смогли продемонстрировать, что норма внесения ила, соответствующая 180 кг азота/га, является проблематичной с точки зрения выщелачивания нитратов и не может быть компенсирована внесением золы или

вермикулита. Прорастание кресс-салата замедлялось добавлением ила и золы, однако этот эффект частично компенсировался добавлением вермикулита.

В Латвии производится значительное количество древесной золы, содержащей растительные макро- и микроэлементы в сбалансированных пропорциях [12]. Если исходным продуктом производства биоэнергии является растительное сырье, а оборудование работает нормально, то остатки ферментации «побочного продукта» или древесная зола не должны содержать элементы в токсичных концентрациях. Древесная зола содержит фосфор и калий, которых не хватает в кислых органических почвах и которые могут работать как удобрение, а также как средство длительного известкования, кроме того, в древесной золе присутствуют все микроэлементы, необходимые для физиологических процессов. Древесную золу также можно использовать в качестве «активаторов» — удобрений для улучшения роста плантационных лесов. Целью исследования является выявление и описание положительного действия удобрений из древесной золы на ель европейскую (*Picea abies*) и другие хозяйственно ценные породы деревьев. Результаты исследований показывают положительное влияние применения древесной золы на рост и жизнеспособность деревьев в течение первых 4 лет при использовании в целях рекультивации и ревитализации. Утилизация древесной золы (0,5–3 т/га перед посадкой) для удобрения лесных насаждений и *Picea abies* является устойчивым и эффективным решением для улучшения роста деревьев, а также экологически безопасным методом утилизации отходов биоэнергетического производства.

Сообщается [13], что внесение золы биомассы в почву может сохранить минеральные питательные вещества из-за относительно высокого содержания в ней кальция, калия и фосфора. (гипс для десульфурации дымовых газов – FGDG) и P (простой суперфосфат – SP) на выход и поглощение питательных веществ (Ca, K, P и S) райграсом (*Lolium perenne* L.), накопление элементов питания в растительной биомассе на отдельных четырех укосах и количество доступных элементов питания в кислой суглинистой почве после последней уборки урожая. Растения, выращенные в горшках, обогащенных древесной золой, показали значительно более высокую урожайность и поглощение питательных веществ, чем растения без изменений. На усвоение элементов питания растениями, содержание элементов питания в растениях и в почве существенное положительное влияние оказали оба компонента, вносимые в древесную золу, особенно ДДГ-гипс. Эффективным оказалось сочетание древесной золы с добавками. Обогащение почвы WFA + SP + FGDG увеличило доступность фосфора, содержащегося в SP, и содержание доступного фосфора в почве даже после сбора урожая.

Регулярное применение коммерческих удобрений и повышение урожайности также ухудшают почву физически и химически, и увеличить стоимость ввода [14]. Отходы сахарной промышленности могут быть использованы в качестве почвоулучшителей для повышения урожайности сельскохозяйственных культур, улучшения физико-химических характеристик почвы и обеспечения разумных экономических средств для переработки этих отходов экологически безопасным способом. Для достижения этой цели котловая зола сахарной промышленности была внесена в посев пшеницы в горшках с 20-килограммовым грунтом @ 3, 12, 25, 50, 125 и 250 т/га соответственно по сравнению с контролем. Те же дозы котельной золы были также применены к урожаю пшеницы в полевой эксперимент. Базовая доза NPK, 120, 90 и 60 кг/га соответственно, также применялась с котельной золой перед посевом. Исследуемая почва была известковой по своей природе, с высоким pH (8,2), низким содержанием органических веществ (8200 мг/кг) и с дефицитом N (300 мг/кг), P (7,5 мг/кг) и Zn (6,2 мг/кг). Котловая зола была богата микроэлементами, такими как Fe, Mn, Zn и Cu, а также содержала достаточное количество Ca, Mg, Na, S, K и P. Следовательно, общая пористость почвы, содержание доступных фосфора, серы и калия, железа, марганца, цинка и меди в почве увеличивались с уровнями внесения котловой золы. С другой стороны, сухая объемная плотность снизилась, что является положительным эффектом. ЕСе и pH почвы незначительно увеличились. Урожайность также увеличилась за счет введения котловой

зола. Таким образом, применение котловой зола при 50 т/га привело к повышению урожайности пшеницы в известняковых условиях.

Доступность фосфора (P) и калия (K) обычно ограничивает рост деревьев на осушенных торфяниках. Питательный статус и объемный рост сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) после различных доз удобрения древесной золой исследовали в семи полевых экспериментах, расположенных на торфяных участках в Финляндии между 63° и 67° северной широты [15]. Образцы хвои брали через 14–20 лет после внесения удобрений, а деревья измеряли через 15 лет после внесения удобрений. Ежегодные темпы роста и различия в листовых питательных веществах были проанализированы с помощью двухфакторной модели ANOVA. Модель регрессии использовалась при анализе периодического роста относительного объема. Высокие дозы древесной зола (100–265 кг P/га, 225–450 кг K/га) приводили к более сильным изменениям концентраций питательных веществ в листе и более сильной реакции роста, чем низкие дозы (5–50 кг P/га), 14–210 кг K/га). Значительное увеличение массы хвои и концентраций P, K и B наблюдалось в удобренных золой насаждениях с хорошим состоянием этих элементов через 20 лет после внесения удобрений. В зависимости от дозы зола среднегодовой объемный прирост был на 0,5–1,4 м³/га выше, чем на контрольных участках в течение 15-летнего периода после внесения удобрений.

Обработки молодых хвойных насаждений, направленные на компенсацию потери питательных веществ и щелочности, связанных с заготовкой целых деревьев для целей биоэнергетики, могут повлиять на рост конкурентов хвойных деревьев [16]. К молодому растению *Picea abies* (L.), произрастающей на юге Швеции, были применены три различных способа компенсации питательных веществ через 2–3 года после сплошной рубки: мелкая фракция пожнивных остатков (15 Мг сух./га); гранулированная древесная зола (4,1 Мг сух./га); безазотное витальное удобрение (дважды по 1,5 Мг/га); необработанный контроль. Биомасса корней и общая биомасса злаков (в основном *Deschampsia flexuosa*(L.) Trin) были значительно выше при обработке древесной золой и удобрением Vitality, чем при обработке остатками и контрольной обработкой. На надземную и крупнокорневую биомассу естественно регенерирующей березы (*Betula* spp.) и надземную биомассу кустарничков (в основном *S. alluna vulgaris* (L.) Hull.) и придонного яруса обработки не повлияли. Концентрации кальция и магния в надземной биомассе злаков и концентрация фосфора в биомассе придонного слоя были значительно выше при обработке жизненным удобрением. Таким образом, компенсация питательных веществ с помощью жизненных удобрений или гранулированной древесной зола может усилить конкуренцию со стороны злаков на фазе укоренения.

В Северной Эстонии изучали кратковременное воздействие различных доз (0,25 и 0,5 кг/м²) удобрения древесной золой в полевом опыте в 20-летнем насаждении сосны обыкновенной на бедной питательными веществами песчаной почве (Arenosol) [17]. В качестве биохимических показателей для оценки состояния деревьев с 2000 по 2005 г. использовали химические свойства почвы, накопление питательных веществ, растворимые углеводы, крахмал, гемицеллюлозу, целлюлозу и лигнин. pH и концентрации K, Ca, B, Mg и других элементов, кроме N, после обработки. Установлены статистические зависимости между дозами древесной зола, используемой при обработке, и минеральным составом почвы. Изменение свойств почвы привело к изменению накопления питательных веществ в деревьях, а диагностика хвои показала существенное увеличение содержания калия, магния, железа, марганца и цинка в хвое. В содержании растворимых углеводов (тенденция к снижению), крахмала (тенденция к увеличению) и структурных углеводов статистически значимых изменений не наблюдалось, но в хвое сосны обыкновенной зарегистрировано несколько большее накопление целлюлозы и лигнина. Влияние древесной зола на углеводный обмен и синтез лигнина, по-видимому, зависело от стадии сезонного развития хвои и климатических условий. и структурных углеводов, но несколько большее накопление целлюлозы и лигнина зарегистрировано в хвое сосны обыкновенной. Влияние древесной

зола на углеводный обмен и синтез лигнина, по-видимому, зависело от стадии сезонного развития хвои и климатических условий. и структурных углеводов, но несколько большее накопление целлюлозы и лигнина зарегистрировано в хвое сосны обыкновенной. Влияние древесной золы на углеводный обмен и синтез лигнина, по-видимому, зависело от стадии сезонного развития хвои и климатических условий.

Сообщается [18], что производство древесной золы увеличивается из-за увеличения использования древесины в качестве экологичного топлива. Древесную золу можно повторно использовать в почвах сельскохозяйственных культур в качестве источника питательных веществ и в качестве средства для известкования для корректировки кислотности почвы. Однако влияние древесной золы на качество почвы изучено недостаточно. В настоящей работе изучалось влияние внесения древесной золы в количестве 5 и 20 т/га на микробные и биохимические свойства образцов с поверхности 0–30 см трех нейтральных и двух щелочных сельскохозяйственных почв. Образцы инкубировали в течение одного года при 25°C и 60% влагоудерживающей способности. Микробиологическую биомассу почвы (микробную биомассу С и N), общую микробную активность с помощью гидролиза флуоресцеиндиацетата и активность щелочной фосфатазы, арилсульфатазы, каталазы и о-дифенолоксидазы определяли периодически вместе с рН и электропроводностью. Увеличение микробной биомассы С и гидролиза диацетата флуоресцеина происходило при более низкой дозе древесной золы, тогда как микробная биомасса С снижалась при более высокой дозе древесной золы в течение всего периода, а гидролиза диацетата флуоресцеина – через 4 месяца. Соотношение микробного С/N в обработанных образцах значительно отличалось от такового в контроле, что свидетельствует об изменениях в структуре микробных сообществ. Изменения микробной биомассы и микробной активности были связаны с повышением рН, вызывающим развитие бактерий в ущерб грибам, с электропроводностью и уровнем питательных веществ после добавления древесной золы. Активность щелочной фосфатазы и арилсульфатазы слабо подавлялась при 20 т/га, активность каталазы стимулировалась в нейтральных образцах и подавлялась в щелочных образцах. Наивысшая активность о-дифенолоксидазы, наблюдаемая во всех обработанных образцах, может свидетельствовать об уменьшении процесса минерализации. Результаты показывают, что исследованные биохимические параметры почвы значительно изменяются только в некоторых случаях при 20 т/га, что позволяет предположить, что обработка, превышающая 5 т/га, не рекомендуется до тех пор, пока не будут дополнительно изучены агрохимические и физические функции почвы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Wierzbowska J., Sieniewicz S., Zarczynski P. Environmental Application of Ash from Incinerated Biomass // *Agronomy*. 2020. Vol. 10, N 4. pp. 482-486
2. Stark N. Plant ash as a natural fertilizer // *Environmental and Experimental Botany*. 1979. Vol. 19, N 2. pp. 59-68
3. Adekayode F.Q., Olojugba M.R. The utilization of wood ash as manure to reduce the use of mineral fertilizer for improved performance of maize (*Zea mays L.*) as measured in the chlorophyll content and grain yield // *Journal of Soil Science and Environmental*. 2010. Vol. 1, N 3. pp. 40-45
4. Neina D., Faust S., Joergensen R. Characterization of charcoal and firewood ash for use in African peri-urban agriculture // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2020. Vol. 7, N 1. pp. 5-11
5. Schiemenz K., Eichler-Lobermann K. Biomass ashes and their phosphorus fertilizing effect on different crops // *Nutrient Cycling in Agroecosystems*. 2010. Vol. 87, N 3. pp. 471-482
6. Young J-A., Byung B-P. Effects of wood ash and N fertilization on soil chemical properties and growth of *Zelkova serrata* across soil types // *Scientific Reports*. 2021. Vol. 11, N 1. pp. 14489-14492

7. Baon J-B. Use of Plant Derived Ash as Potassium Fertilizer and Its Effects on Soil Nutrient Status and Cocoa Growth // Journal of Tropical Soils. 2009. Vol. 14, N 3. pp. 185-193
8. Basu M., Pande M., Bhandoria P. Potential fly-ash utilization in agriculture – a global review // Progress in Natural Science. 2009. Vol. 19, N 10. pp. 1173-1186
9. Rautaray S., Ghosh B., Mitra B. Effect of Fly Ash, Organic Wastes and Chemical Fertilizers on Yield, Nutrient Uptake, Heavy Metal Content and Residual Fertility in a Rice–Mustard Cropping Sequence under Acid Lateritic Soils // Bioresource Technology. 2004. Vol. 90, N 3. pp. 275-283
10. Bofim-Silva E.M., Pereira M., Araujo T. Potential of Wood Ash as a Fertilizer in BRS Piatã Grass Cultivation in the Brazilian Cerrado Soil // American Journal of Plant Sciences. 2017. Vol. 8, N 10. pp. 231-237
11. Insam H., Franke-Whittle I., Knapp B. Use of wood ash and anaerobic sludge for grassland fertilization: Effects on plants and microbes // Bodenkultur. 2009. Vol. 60, N 2. pp. 39-51
12. Lazdina D., Bebre I., Dumins K. Wood ash – Green energy production side product as fertilizer for vigorous forest plantations // Agronomy Research. 2017. Vol. 15, N 2. pp. 125-129
13. Ochecova P., Mercl F., Kosnar Z. Fertilization efficiency of wood ash pellets amended by gypsum and superphosphate in the ryegrass growth // Plant Oil Environ. 2017. Vol. 63, N 2. pp. 47-54
14. Khan J., Muhammad Q. Integrated use of boiler ash as organic fertilizer and soil conditioner with NPK in calcareous soil // Songklakar Journal of Science and Technology. 2008. Vol. 30, N 3. pp. 12-17
15. Moilanen M., Silfverberg K., Hokka H. Wood ash as a fertilizer on drained mires - Growth and foliar nutrients of Scots pine // Canadian Journal of Forest Research. 2011. Vol. 35, N 11. pp. 2734-2742
16. Brandtberg P-O., Olsson B., Arvidson H. Effects of wood ash, green residues and N-free fertiliser on naturally regenerated birch and field vegetation in a young Norway spruce stand in Sweden // Scandinavian Journal of Forest Research. 2021. Vol. 36, N 5. pp. 364-373
17. Mandre M. Influence of wood ash on soil chemical composition and biochemical parameters of young Scots pine // Proc. Estonian Acad. Sci. Biol. Ecol. 2006. Vol. 55, N 2. pp. 91-107
18. Perucci P., Monaci E., Csuccci C. Effect of recycling wood ash on microbiological and biochemical properties of soils // Agronomy for Sustainable Development. 2006. Vol. 26, N 3. pp. 121-127

Информация об авторах

Л.Г. Вализаде – технолог лаборатории «Циклоолефины» Института Нефтехимических процессов НАНА.

Information about the authors

L.Q. Valizade – technologist laboratory "Cycloolefins" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

Гюльсум Энвер гызы Гаджиева¹, Самира Вагиф гызы Исмайлова²

*^{1,2}Институт Нефтехимических процессов Национальной академии наук
Азербайджана, Баку*

¹gulsum.mete@mail.ru

²ismayilova_s_ch@mail.ru

Автор, ответственный за переписку:

Самира Вагиф гызы Исмайлова, ismayilova_s_ch@mail.ru

ПРОИЗВОДНЫЕ МЕНТОЛА В БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Аннотация. В рассмотренной статье представлены результаты исследований в области применения ментола и его различных производных в разнообразных биохимических процессах. Показано значение ментолсодержащих производных в этих процессах и основные области их использования

Ключевые слова: биохимические процессы, ментол, производные ментола, бактерии

Gulsum E. gizi Hajiyeva¹, Samira V. gizi Ismayilova²

^{1,2}Institute of petrochemical processes of azerbaijan National academy of sciences, Baku

¹gulsum.mete@mail.ru

²ismayilova_s_ch@mail.ru

Corresponding author: Samira V. gizi Ismayilova, ismayilova_s_ch@mail.ru

MENTHOL DERIVATIVES IN BIOCHEMICAL PROCESSES

Abstract. The reviewed article presents the results of research in the field of application of mentol and its various derivatives in various biochemical processes. The importance of menthol-containing derivatives in these processes and the main areas of their use are shown.

Keywords: biochemical processes, menthol, menthol derivatives, bacteria

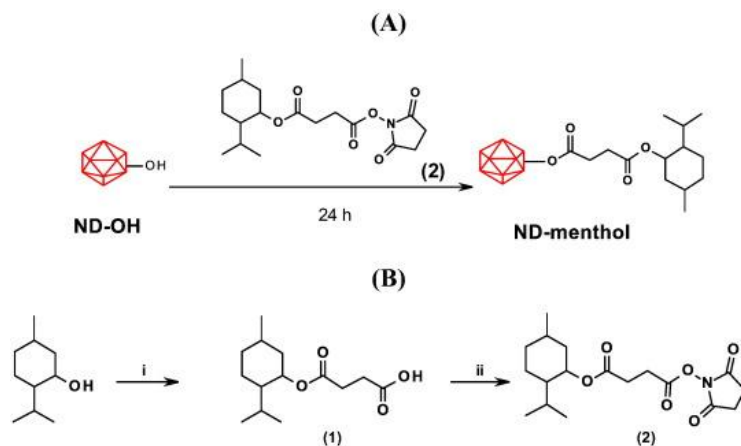
Производные ментола находят широкое применение в различных биохимических процессах. В этой статье показаны результаты исследований в области применения производных ментола в самых различных биохимических и фармакологических процессах. Так, в работе [1] был разработан и синтезирован своего рода новый гидрогелатор на основе (-)-ментола, традиционного охлаждающего соединения, связанного с производным аминокислоты через алкильную цепь. Показано, что гидрогелатор, содержащий L-лизин может образовывать стабильный гидрогель с тиксотропным характером в широком диапазоне pH. Интересной особенностью является то, что вязкоупругие свойства гидрогеля могут быть усилены механической силой. Механизм процесса самосборки исследовали с помощью ИК, СЭМ, АСМ и рентгеновской дифракции. Предполагается, что образование трехмерных многопористых сетей посредством кислотно-основных взаимодействий и прочных двойных водородных связей между аминокислотами является движущей силой для создания стабильного гидрогеля.

Отмечается, что благодаря антимикробным свойствам ментол имеет значительный потенциал для употребления в пищу, консервации и увеличения сроков годности пищевых продуктов [2]. Тем не менее, нестабильность ментола, нерастворимость и быстрая кристаллизация в водных средах делают его непригодным для использования в пищевых продуктах. Эта работа была направлена на получение наноструктурированных липидных носителей с ментолом (НЛМ) для усиления его антимикробной активности. С этой целью

минимальная ингибиторная концентрация и минимальная бактерицидная концентрация НЛМ, нагруженных ментолом, оценивали и сравнивали с обычной ментоловой эмульсией против различных грамположительных (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus cereus*) и грамотрицательные бактерии (*Escherichia coli*), а также гриба (*Candida albicans*). НЛМ с ментолом представляли собой наноразмерные (115,6 нм) частицы сферической формы. с узким распределением по размерам, высокой е.е. % ментола (98,73%) и хорошей стабильностью после 90 дней хранения. Результаты XRD-анализа показали, что ментол был в аморфная форма в матрице наночастиц. Результаты антибактериального анализа показали, что НЛМ, нагруженные ментолом, показали значительно более высокие антимикробные свойства *in vitro*, чем обычная ментоловая эмульсия. Результаты также показали, что нагруженные ментолом НЖК лучше действовали на грибы, чем на бактерии, и, кроме того, антибактериальная эффективность против грамположительных бактерий была выше, чем в отношении грамотрицательных бактерий. Авторы заключили, что НЛМ могут быть перспективным носителем для улучшения антимикробной активности и эффективности сохранения эфирных масел в пищевых продуктах.

В патенте [3] предложен способ и композиция для замены парабенов ментолом или родственным ментолу соединением в качестве консерванта в косметических и фармацевтических композициях. Авторы отмечают, что это изобретение обеспечивает средства, позволяющие сделать косметические и фармацевтические продукты более безопасными и более востребованными за счет удаления всех парабенов и использования антибиотических свойств ментола или производных ментола для обеспечения функций консерванта- антибиотика.

Сообщается, что достижения в области нанотехнологий привели к разработке нескольких микробицидных наночастиц, проявляющих активность против биопленок [4]. Наночастицы действительно могут концентрировать лекарства на своей поверхности, что приводит к поливалентным эффектам и повышению эффективности борьбы с бактериями. Наноалмазы (НА) являются одними из самых многообещающих новых материалов для биомедицинских приложений. В этой статье авторы выясняли влияние модифицированных ментолом частиц наноалмаза (НА-ментол) на жизнеспособность бактерий в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*) бактерий. Показано, что хотя частицы НА-ментола нетоксичны для обоих патогенов, они проявляют значительную антибиотико-пленочную активность. Присутствие частиц НА-ментола снижает образование биопленок более эффективно, чем свободный ментол, немодифицированные окисленные наноалмазы и ампициллин, широко используемый антибиотик. Таким образом, полученные результаты могут стать шагом вперед к разработке альтернативных стратегий борьбы с бактериальными инфекциями, не основанных на антибиотиках.



Отмечается, что с 1920-х годов ментол добавляли в сигареты и использовали как характерный ароматизатор [5]. Влияние курения на здоровье хорошо задокументировано,

однако влияние сигарет с ментолом на здоровье по сравнению с сигаретами без ментола изучено хуже. В этом обзоре обсуждается влияние ментола на 1) биомаркеры воздействия табачного дыма, 2) токсичность и клеточные эффекты, 3) функцию легких и дыхание, 4) аллергические реакции и воспаление и 5) связанные с табаком болезни. Сделан вывод, что ментол является биологически активным соединением, которое оказывает действие само по себе и в сочетании с никотином, однако большая часть данных по другим интересующим областям неубедительна, и нельзя сделать однозначных выводов.

В работе [6] сообщается, что ментол принадлежит к классу монотерпенов из структурно разнообразной группы фитохимических веществ, содержащихся в эфирных маслах растительного происхождения. Ментол широко используется в фармацевтике, кондитерских изделиях, продуктах гигиены полости рта, пестицидах, косметике и в качестве ароматизатора. Кроме того, известно, что ментол обладает антиоксидантным, противовоспалительным и обезболивающим действием. В последнее время возросла осведомленность о биологических и фармакологических эффектах ментола. Было продемонстрировано, что некоторые ионные каналы опосредуют охлаждающее действие ментола. Появились новые доказательства того, что ментол может значительно влиять на функциональные характеристики ряда различных типов лигандов и потенциал-управляемых ионных каналов, что указывает на то, что по крайней мере некоторые из биологических и фармакологических эффектов ментола могут быть опосредованы изменениями в клеточной возбудимости. В этой статье авторы обобщили результаты более ранних исследований действия ментола на ионные каналы, управляемые напряжением и лигандом.

Показано, что ментол обладает значительным охлаждающим эффектом, но диапазон использования ментола ограничен из-за его чрезвычайно низкой растворимости в воде [7]. (-)-Бета-глюкозид ментола более растворим в воде (> 27 раз) чем (-)-ментола α -глюкозид; следовательно, необходимо осуществить β -аномер-селективное гликозилирование ментола. В этой работе исследовано гликозилирование (-)-ментола уридиндифосфат гликозилтрансферазой (BLC) из *Bacillus licheniformis*, приводящее к образованию (-)- β -глюкозида ментола и нового (-)- β -галактозид ментола и (-)-N-ацетилглюкозамина ментола. Степень превращения ментола в (-)-ментол- β -d-глюкозид с помощью BLC составила 58,9%. Отмечено, что (-)-ментола β -d-глюкозид обладал более сильным охлаждающим эффектом и не имел преимуществ по сравнению с ментолом. Кроме того, (-)-ментол- β -d-глюкозид был определен как несенсибилизатор в тесте на кожную аллергию в тесте активации клеточной линии человека, тогда как ментол был сенсибилизатором.

Изучен механизм токсичности хиральных ионных жидкостей с (1R, 2S, 5R)-(-)-ментолом [C_n-Am-Men][Cl], где (n=10, 11 или 12) для грибка *Candida albicans* в работе [8]. Ионные жидкости были более токсичными по отношению к штамму *Candida*, у которого отсутствовали все идентифицированные каналы с множественной лекарственной устойчивостью. Кроме того, тестируемые соединения ингибировали филаментацию *C. albicans* в концентрации, при которой отслоившиеся клетки грибов также прилипали к поверхности пластика. Результаты авторов показали высокую активность всех протестированных хиральных ионных жидкостей, содержащих ментол в отношении проницаемости мембран *C. albicans*, а также в переваривании и разрушении клеточной стенки.

Теория возмущений была применена для изучения различий в энергиях взаимодействия диастереоизомерных комплексов двух хиральных молекул природного происхождения: (S/R)-карвона с (-)-ментолом [9]. Исследование расширено за счет включения производных ментола с его гидроксильной группой, замененной другой функциональной группой, таким образом исследуя замещающий эффект взаимодействия и различия между диастереоизомерами. Отмечается, что разделение энергии взаимодействия на функционально-групповые компоненты позволяет объяснить это явление взаимной отменой притягивающих и отталкивающих взаимодействий между функциональными группами. Показано, что в некоторых случаях можно идентифицировать доминирующие

хиральные взаимодействия между группами атомов карвона и производных ментола, в то время как во многих других случаях основное взаимодействие невозможно выделить, и чистая хиральная разница возникает в результате едва уловимого почти полного уничтожения нескольких меньших членов.

Сообщается, что ферментативная этерификация – это эффективный путь, который может способствовать разделению рацемических (*рацемических*) смесей и, следовательно, имеет большое значение для фармацевтической, пищевой и косметической промышленности, причем все процессы, задействованные в этой методологии, должны быть экологически безопасными, биосовместимыми, быстрыми и экономичными [10]. Использование глубокоэвтектических растворителей (ГЭР) может соответствовать всем этим параметрам. В этой работе авторы сообщают об использовании ГЭР для ферментативной этерификации ментола, одного из самых продаваемых ароматизаторов во всем мире. Твердый *рац*-ментол смешивали с твердой лауриновой кислотой при различных молярных соотношениях. *Рас*-ментол и лауриновая кислота были компонентами ГЭР, а также субстратами реакции этерификации. ГЭР реагировал быстро, когда добавляли липазу *Candida rugosa*, и превращение *рац*-ментола достигало 44% через 3 часа реакции, а энантиомерный избыток продукта составлял 62%. Активность фермента зависела от молярного соотношения субстратов, а также от активности воды в ГЭР. Использование ГЭР в сочетании с ферментами открывает путь для эффективных и более устойчивых биокаталитических процессов.

В течение нескольких десятилетий было известно, что ментол действует на сосудистую сеть непосредственно в эндотелии и гладких мышцах сосудов, а недавние исследования показали, что он также вызывает непрямую реакцию сосудов через сенсорные волокна. Механизмы, лежащие в основе сосудистого действия ментола, сложны из-за разнообразия клеточных мишеней, взаимодействия между сигнальными путями и вариативности с точки зрения ответа. Ментол может вызывать увеличение или уменьшение перфузии *in vivo* в различных сосудистых областях. Ментол увеличивает перфузию непосредственно вызванных участков кожи из-за сложного взаимодействия и повышенного содержания оксида азота (NO), факторов гиперполяризации эндотелия и чувствительных нервных реакций [11].

L-ментол, один из крупнейших в мире ароматизаторов, широко используется в пищевой и косметической промышленности [12]. К сожалению, ментол, который был синтезирован путем гидрирования тимола, состоял из смеси диастереомеров ментола, содержащей несколько изомеров, приводящих к нежелательному вкусу. Следовательно, существует потребность в эффективном и экономичном способе получения оптически чистого 1- ментола из диастереомерной смеси. В нашей работе липаза *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 4254 (SML) была выбрана в качестве потенциального биокатализатора для диастереоселективного ацилирования *L*-ментола. Впоследствии были исследованы различные факторы реакции, такие как органический растворитель, доноры ацила, температура, концентрация ментола и молярное отношение донора к 1-ментолу. Катализируемая SML реакция ацелирования 1-ментола при концентрации 641 мМ и температуре 35°C привела к 95,1% конверсии (24 ч) и 93,4% диастереомерному избытку, что было намного лучше, чем тестированные коммерчески доступные липазы. Наконец, это привело к средней объемной производительности по *L*- ментилацетату 1,33, диастереоселективности 93,4% и 95,1%-ной конверсии. Таким образом, SML является потенциально многообещающим биокатализатором для получения оптически чистого *L*-ментола из диастереомерной смеси в промышленных масштабах.

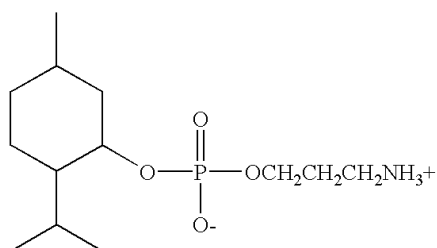
Сообщается, что в качестве лекарства ментол используется для лечения симптомов простуды, желудочно-кишечных и респираторных расстройств, а также при болях в мышцах. Ментол также используется как естественное радиозащитное средство у онкологических больных, получающих лучевую терапию, однако точный механизм, с помощью которого это происходит, еще предстоит выяснить [13,14].

Отмечается [15], что изомеры ментола – это ценные химические вещества на основе монотерпеноидов, которые естественным образом вырабатываются мятой (*Mentha spp.*). Альтернативные пути чистого биосинтеза этих соединений коммерчески привлекательны. Стратегии оптимизации биокаталитического производства терпеноидов в основном сосредоточены на метаболической инженерии и пути биосинтеза в экспрессирующем хозяине. В этой работе предложили новый биосинтез терпеноидов мяты. Наш подход позволяет оптимизировать каждый путь фермента и избежать проблем токсичности монотерпеноидов для клетки-хозяина. Авторы разработали одnoreакторный (био)синтез (1R,2S,5R)-(-)-ментола и (1S,2S,5R)-(+)-неоментола из пулегона с использованием рекомбинантных экстрактов *Escherichia coli*, содержащих биосинтетические гены ен-редуктазы (NtDBR от *Nicotiana tabacum*) и двух ментондегидрогеназ (MMR и MNMR от *Mentha piperita*). Модульная инженерная стратегия авторов позволила оптимизировать каждый шаг для улучшения конечного уровня производства. Ментол от умеренной до высокой степени чистоты (79,1%) и неоментол (89,9%) были получены, когда штаммы *E. coli* коэкспрессировали NtDBR только с MMR или MNMR, соответственно. Этот биокаталитический метод в одном сосуде позволяет упростить оптимизацию каждой ферментативной стадии и упростить модульную комбинацию реакций, чтобы в конечном итоге создать ассортимент чистых.

Ментил 1,4-дизамещенные 1,2,3-триазольные производные гидроксibenзальдегидов, фенолов и желчных кислот были синтезированы в присутствии оснований [16]. Новые синтезированные соединения были оценены на предмет их антибактериальной активности *in vitro* в отношении *Enterococcus faecium* и *Staphylococcus aureus* как грамположительных бактерий. Некоторые производные продемонстрировали сильный ингибирующий эффект против *E. faecium* с минимальной ингибирующей концентрацией. Значения (MIC) варьировались от 1 до 3 мкМ, где цефиксим в качестве положительного контроля показал значение MIC 35 мкМ. Строение синтезированных соединений подтверждено различными спектроскопическими методами, в том числе ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, МС высокого разрешения, ИК и рентгеновский кристаллографический анализ.

В патенте [17] описано новое производное ментола и способ его получения. Его получают реакцией ментола и оксихлорида фосфора с эквивалентным соотношением 1:1~1,3 в органическом растворителе в присутствии органического основания с получением дихлор[5-метил-2 (метилэтил) циклогексилокси] фосфино-1-он; и взаимодействие аддукта с 3-аминопропанолом в том же растворителе в присутствии органического соединения; затем гидролизуют и кристаллизуют продукт полярным органическим растворителем. Показано, что полученный аддукт ментола обладает высокой антибактериальной активностью.

[Formula 1]

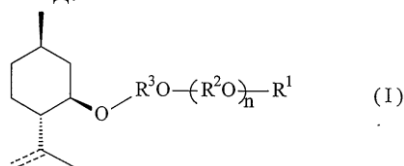


Распространенность продуктов с ментолом для потребления придавала большое значение исследованиям метаболических путей ментола для обеспечения безопасности, разработки более сильнодействующих производных и выявления терапевтических преимуществ. Предлагаемые пути метаболизма (-)-ментола на основе метаболитов, экспериментально обнаруженные в предыдущих работах не получили поддержки со стороны других исследователей. Предложенный новый подход *in silico* основан на конъюгации с глюкуроновой кислотой/сульфатом, окислении до спирта, альдегида и карбоновой кислоты и образование четырехчленного/ пятичленного кольца. Газофазные структуры, стандартные энергии Гиббса и энергии сольватации полученных промежуточных соединений были определены. Это исследование дает более полную картину метаболизма ментола путем

объединения информации из трех экспериментальных исследований и заполнения недостающих звеньев в ранее опубликованных путях [18].

Отмечается, что противомикробные препараты, как правило, подавляют патогенные, инвазивные, адгезивные свойства и снижают устойчивость микроорганизмов к антибиотикам [19]. Целью исследования было изучение физико-химических, антимикробных свойств производных ментола, фенола и хинолина. Результаты изучения физико-химических и антимикробных свойств шести химических соединений производных ментола, хинолина и фенола с использованием принципа комплексного исследования показали, что синтезированные вещества обладают широким спектром антимикробного действия в отношении грамположительных, грамотрицательных бактерий, *Candida albicans*. Однако, у устойчивых к антибиотикам штаммов стафилококков не обнаружено маркеров устойчивости к препаратам, содержащим в молекуле ментол, фенол, хинолин.

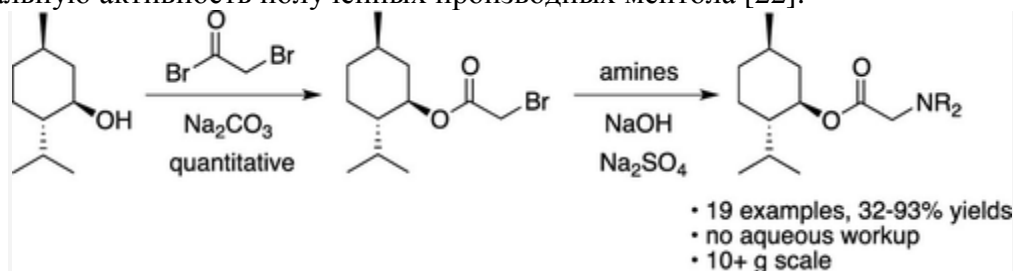
В патенте [20] предлагаемое изобретение относится к инновационным производным ментола, которые обладают превосходным охлаждающим эффектом композициям охлаждающего агента, содержащим производные ментола, и композициям агентов сенсорной стимуляции, содержащим композиции охлаждающих агентов, а также к ароматическим композициям, напиткам или пищевым продуктам, косметическим продуктам и т.д. Полученное соединение имеет вид:



где $R^1 = H$, алкил (C_1-C_4) или ацильный радикал (C_1-C_5); R_2 и R_3 – алкиленовая группа (C_2-C_5), $n=1-3$.

В работе [21] биологически активный (-)-ментилкарбинол (1-(R)-метил-3-(R)-гидрокси-метил-4-(S)-изопропилциклогексан) был получен стереоспецифически с хорошим выходом обработкой формальдегида реактивом Гриньяра из (-)-ментилхлорида, который получали из (-)-ментол- (1-(R)-метил-3-(R)-гидрокси-4-(S)-изопропилциклогексана) хлорированием с использованием реагента Лукаса ($HCl+ZnCl_2$).

Разработан удобный метод синтеза нового класса потенциальных охлаждающих агентов – глицинатов ментола. Эти соединения получают в две стадии синтеза, исходя из бромацетилбромида и (-)-ментола. Полученный бромированный сложный эфир ментола легко подвергается реакциям замещения с NH_3 и первичными или вторичными аминами с образованием глицинатов ментола. Для большинства полученных соединений двухэтапная процедура синтеза не требует экстракции водной фазы. Авторы отмечают высокую антибактериальную активность полученных производных ментола [22].



В работе [23] отмечается, что ментол – это встречающийся в природе циклический терпеновый спирт растительного происхождения, который с древних времен использовался в лечебных целях. Его повсеместно используют в дерматологии, где он часто входит в состав местных противозудных, антисептических, обезболивающих и охлаждающих препаратов. Несмотря на его широкое использование, только недавно был выяснен механизм, с помощью которого ментол вызывает такое же ощущение холода, что и низкая температура, с открытием рецептора TRPM8. Хотя с момента открытия этого рецептора прошло почти 5 лет, многие дерматологи до сих пор не знают, в чем заключается основная функция ментола.

В этом обзоре освещены последние достижения в механизме действия ментола в составе дерматологических препаратов.

Целью патента [245] является создание композиции охлаждающего агента, содержащей новое производное метилментола, не имеющее нежелательного ощущения раздражения, неприятного запаха, горечи и т.п., при этом композицию охлаждающего агента можно использовать в качестве охлаждающего агента или сенсорной стимуляции.

В другом патенте [25] сообщается о синтезе новых препаратов в области фармацевтических композиций, содержащих флавоноиды. В частности, изобретение относится к фармацевтическим композициям, содержащим флавоноиды и ментол. Кроме того, изобретение относится к способам лечения с использованием указанных композиций, например к способам лечения простуды или подобных состояний.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yi Li, Feng Zhou, Ying Wen, Keyin Liu (-)-Menthol based thixotropic hydrogel and its application as a universal antibacterial carrier // **Soft Matter**, 2014, Vol. **10**, pp.3077-3085
2. Parizad Piran, Hossein Samadi Kafi, Saeed Ghanbarzadeh, Rezvan Safdari
Advanced Pharmaceutical Bulletin Formulation of Menthol-Loaded Nanostructured Lipid Carriers to Enhance Its Antimicrobial Activity for Food Preservation // *Adv Pharm Bull*, 2017, Vol. 7, N 2, pp. 261-268
3. Patent WO2017146998A1, 2016 Menthol as a parabens alternative // Ronald J. Thompson, James M. Thompson
4. Turcheniuk V., Raks V., Issa R. Antimicrobial activity of menthol modified nanodiamond particles // *Diamond and Related Materials*, 2015, Vol. 57, pp.2-8
5. Allison C. Hoffman The health effects of menthol cigarettes as compared to non-menthol cigarettes // *Tobacco Induced Diseases*, 2011, Vol.9, N 1, pp.57-69
6. Murat Oz, Eslam G. El Nebrisi, Keun-Hang S. Yang, Frank C. Howarth Cellular and Molecular Targets of Menthol Actions // *Front. Pharmacol.*, 2017 N 7, pp. 8-15
7. Ha-Young Choi, Bo-Min Kim, Abubaker M. Morgan, Joong Su Kim Improvement of the pharmacological activity of menthol via enzymatic β -anomer-selective glycosylation // *AMB Expr.*, 2017, N 7, pp.167-174
8. Jakub Suchodolski, Joanna Feder-Kubis, Anna Krasowska Antifungal activity of ionic liquids based on (-)-menthol - a mechanism study // *Microbiological Research*, 2017, Vol.197, pp.56-64
9. Michał Chojceki, Dorota Rutkowska-Zbik, Tatiana Korona Description of Chiral Complexes within Functional-Group Symmetry-Adapted Perturbation Theory—The Case of (S/R)-Carvone with Derivatives of (-)-Menthol // *J. Phys. Chem. A*, 2020, Vol.124, N 38, pp.7735–7748
10. Rita Craveiro, Liane Meneses, Lucca Durazzo Deep Eutectic Solvents for Enzymatic Esterification of Racemic Menthol // *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, Vol. 7, N 24, pp.19943–19950
11. Henrique Silva Current Knowledge on the Vascular Effects of Menthol // *Front. Physiol.*, 2020, N 4, pp. 7-12
12. MuLi, Li-Rong Yang, Gang Xu, Jian-Ping Wu Highly diastereoselective acylation of L-menthol by a lipase from *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 4254 // *Biochemical Engineering Journal*, 2016, Vol. 109, pp. 81-87
13. Mariana Galata, Soheil Mahmoud Biologically activity of menthol // *Studies in Natural Products Chemistry*, 2012, N 7, pp. 79-86
14. Heiko Oertling, Aurélie Reckziegel, Horst Surburg, Heinz-Juergen Bertram Applications of Menthol in Synthetic Chemistry // *Chem. Rev.* 2007, Vol.107, N 5, pp. 2136–2164
15. Helen S. Toogood, Aisling N. Cheallaigh, Shirley Tait Enzymatic Menthol Production: One-Pot Approach Using Engineered *Escherichia coli* // *ACS Synth. Biol.*, 2015, Vol. 4, pp.1112–1123

16. Pooneh Khaligh, a Peyman Salehi, Morteza Bararjanian, Atousa Aliahmadi Synthesis and in Vitro Antibacterial Evaluation of Novel 4-Substituted 1-Menthyl-1,2,3-triazoles // Chem. Pharm. Bull., 2016, Vol. 64, N 11, pp.1589–1596
17. Patent US 6566545B2, 2016 Menthol derivatives and process for preparing the same // Jae Won Yoo, Duck Hee Kim, Seong Joon Moon, Min Soo Noh
18. Limpanuparb T, Lorpaiboon W, Chinsukserm K An *in silico* investigation of menthol metabolism. PLoS ONE, 2019, Vol. 14, N 9, pp.532-538
19. V.G. Paliy, I.G. Paliy, A.O. Dudar, D.V. Paliy Antimicrobial, physico-chemical properties of nitrogen-containing preparations of derivatives of menthol, quinoline and phenol // Reports of Vinnytsia National Medical University, 2018, Vol 22, No 2, pp. 112-117
20. Patent WO2005115325A1, 2004 Menthol derivative and cooling agent composition comprising the same // Kenya Ishida, Takashi Aida, Hiroyuki Matsuda, Fumihiro Yanaka
21. Atushi Kato, Hiroo Ueda, Yohei Hashimoto Studies on Menthol Derivatives // Journal Agricultural and Biological Chemistry, 1970, Vol. 34, Issue 1, pp. 28-31
22. Douglas A. Klumpp, Robert M. Sobel, Smaro G. Kokkinidou, Brian Osei-Badu Synthesis of Menthol Glycinates and Their Potential as Cooling Agents // ACS Omega, 2020, Vol. 5, N 8, pp.4043–4049
23. Tejesh Patel, Yozo Ishiujji, Gil Yosipovitch Menthol: a refreshing look at this ancient compound. // J Am Acad Dermatol., 2007, Vol.57, N 5, pp.873-878
24. Patent US 20180057447, 2018
25. Patent US 75856890B2, 2003 Pharmaceutical compositions comprising flavonoids and menthol // Kurt Frimann Berg

Информация об авторах

Г.Э. Гаджиева – старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

С.В. Исмайлова – научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Information about the authors

G.E. Hajiyeva – senior researcher laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

S.V. Ismayilova – researcher Laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

Камила Фирудин гызы Гасанова¹, Самира Вагиф гызы Исмаилова²

^{1,2} *Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, лаборатория «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений»*

¹ *kama.babayeva@mail.ru*

² *ismayilova_s_ch@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Камила Фирудин гызы Гасанова, kama.babayeva@mail.ru

ЭКСТРАКТЫ МЯТЫ В КАЧЕСТВЕ ПРИРОДНОГО ИСТОЧНИКА МЕНТОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. В представленной статье рассмотрены основные природные источники ментола и его различных производных. Отмечается их широкое применение в фармакологических и фармацевтических процессах.

Ключевые слова: ментол, мята перечная, эфирные масла, хроматография

Kamila Firudin gizi Hasanova¹, Samira Vaqif gizi Ismayilova²

^{1,2} *Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan national academy of sciences, Baku, laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage"*

¹ *kama.babayeva@mail.ru*

² *ismayilova_s_ch@mail.ru*

Corresponding author: Hasanova Kamila Firudin gizi, kama.babayeva@mail.ru

MINT EXTRACTS AS A NATURAL SOURCE OF MENTHOL AND ITS DERIVATIVES

Abstract. In the presented article, the main natural sources of menthol and its various derivatives are considered. Their widespread use in pharmacological and pharmaceutical processes is noted.

Keywords: menthol, peppermint, essential oils, chromatography

Известно, что основным природным источником ментола являются экстракты мяты перечной. В этой статье мы показали применение экстрактов мяты для выделения ментола и его различных производных, а также использование этих соединений в фармакологии и фармацевтике. Противогрибковая активность эфирного масла *Mentha piperita* L. и его сравнение с синтетическим ментолом в отношении *Aspergillus niger* были определены in vitro в работе [1]. Определен химический состав эфирного масла M. Piperita, полученного из надземных частей растения методом гидродистилляции и анализировали методом капиллярной газовой хроматографии (ГХ) с пламенной ионизацией (FID) и масс-спектрометрией. Двадцать три соединения были идентифицированы в составе масла M. piperita, что составляет 96,25% от общего количества масла. Основными компонентами были ментол (38,33%), ментон (21,45%) и ментилацетат (12,49%). Для изучения противогрибковой активности эфирное масло было протестировано в отношении A. niger (штамм РТСС=5223) методом дисковой диффузии через среднюю зону ингибирования. Результаты показали, что эфирное масло M. piperita в разведении 1:1 и 1:2 проявляет сильное противогрибковое действие по сравнению с антибиотиком гентамицином (8 мг/мл) в отношении A. niger.

Эфирные масла мяты перечной *Mentha piperita* L. (*Lamiaceae*), которые используются в ароматизаторах и фармацевтических препаратах, были исследованы на наличие антимикробных свойств в отношении 21 патогенного микроорганизма человека и растений. Биоактивность масел, обусловленную наличием в них ментола и ментона сравнивали с использованием комбинации методов *in vitro*, таких как микроразбавление, диффузия в агаре и биоавтография. Было показано, что все испытанные масла мяты перечной сильно подавляли патогенные микроорганизмы растений, тогда как патогенные микроорганизмы человека подавлялись лишь умеренно. Химический состав масел анализировали с помощью ГХ и МС. С помощью биоавтографического анализа было обнаружено, что ментол отвечает за антимикробную активность этих масел [2].

Повышение устойчивости бактерий к коммерческим антибиотикам привело к тому, что экстракты из лекарственных трав стали объектом пристальных исследований в этой области. В работе [3] исследовано определение химического состава эфирного масла некоторых местных лечебных трав и их антибактериальное действие *против Yersinia ruckeri* в сравнении с энрофлоксацином в экспериментах *in vitro*. Антибактериальная активность этанольных экстрактов и эфирных масел *Eryngium campestre*, *Pimpinella affinis*, *Mentha piperita*, *Achillea wilhelmsii* и *Cuminum cyminum* анализировали с помощью метода дисковой диффузии, определения минимальной ингибирующей концентрации (МИК) и минимальная бактерицидности методом концентрирования *in vitro*. Также масляные составляющие упомянутых растений анализировали методом газовой хроматографии. Значение МПК спиртовых экстрактов и эфирных масел составляли 31,2-500 мкг/мл и 15,6-250 мкг/мл соответственно, в то время как МБК указанных экстрактов и эфирного масла составляли 62,4-500 мкг/мл и 31,2-250 мкг/мл соответственно. Результаты показали, что *C. cyminum*, *E. campestre* и *M. piperita* могут быть введены в аквакультуру как более эффективные кандидаты в противомикробные препараты.

Газо-жидкостный и масс-спектрометрический анализ эфирных масел *Cinnamomum camphorum* и *Mentha piperita* выявили основные химические компоненты: борнилацетат, терпинен-4-ол, 1,8-цинеол, камфора, эвгенол, лимонен, эпинен, β -пинен, гераниол, коричный альдегид, линалоол, борнеол и ментол. Исследования методом ГХ-МС эфирных масел *Mentha piperita* и *Cinnamomum camphorum* выявили основные составляющие, такие как ментол и камфора, соответственно, по времени удерживания (площадь 30,07%, мол. масса 156,26 для ментола и 67,66% площади, мол. масса 142 для камфоры). Два терпеноида были подвергнуты изучению их антимикробной активности в отношении *E. coli* и *S. aureus*. Ментол показал большую зону ингибирования через 24 часа при максимальной концентрации 2%, тогда как для камфоры выявлена меньшая зона ингибирования. Показано, что эти терпены могут использоваться в качестве натуральных лекарств при лечении ряда заболеваний, таких как простуда и грипп, инфекционные заболевания, бронхит, а также в качестве ароматизаторов и косметических средств [4].

В работе [5] отмечается, что мята перечная с антисептическими и известными лечебными свойствами является старинным растением из семейства *Labiatae*. В этом исследовании авторы проанализировали химический состав эфирного масла из наземной части мяты перечной методами ГХ и ГХ/МС. Его антимикробная активность была оценена в отношении бактерий, грибов и дрожжей с помощью метода микроразбавления микробульона. Ингибирующую концентрацию и соответствующую кривую изоболограммы определяли с помощью микротитровального анализа контрольного опыта. Результаты показали, что значение МИК масла мяты перечной против различных видов микроорганизмов находилось в диапазоне 0,125–2 и 0,125–> 64 мкл/мл соответственно. *Candida albicans* был наиболее чувствительным микроорганизмом, а *Pseudomonas aeruginosa* – менее чувствительным. При этом масло показало синергетическую активность с ванкомицином, гентамицином и амфотерицином В. Авторы отмечают, что это масло можно использовать как природный антибиотик и для уменьшения эффективной дозы антибиотиков.

Отмечается, что в настоящее время существует огромная потребность в разработке альтернативного источника противомикробных препаратов для лечения некоторых инфекционных заболеваний и ограничения их переносчиков. В работе [6] была проведена оценка фитохимических веществ из *Mentha piperita*, а также изучен их антибактериальный потенциал.

Для приготовления экстракта для исследования авторы использовали органический растворитель этанол и воду. Эти экстракты были проанализированы на качественные и количественные фитохимические вещества. Антимикробную активность определяли с использованием метода диффузии в лунках агара, а биологический анализ проводили методом «сахарной приманки» для проверки адгезивного потенциала. *Mentha Piperita* была найдена богатым источником фитохимических соединений, таких как дитерпены, стероиды, танин, флавоноиды, кардиальные гликозиды, алкалоиды, фенолы, кумарин и сапонин. Оба экстракта содержат активные антибактериальные соединения, проявляющие антибактериальную активность. Водный (5% из 50 мкл) и этанольный (5% из 100 мкл) экстракты были определены как эффективные концентрации. *Salmonella typhimurium* показала устойчивость к обоим экстрактам. Обнаружено, что водный экстракт (АЕ) имеет эффективный адгезивный потенциал. Следовательно, его можно использовать для контроля и отражения самого популярного диптерианского переносчика болезней, *Musca domestica*. Авторы заключили, что полученные результаты подтверждают присутствие антибактериальных соединений в *Mentha piperita*, что дает возможность изучить использование *Mentha piperita* при разработке антибиотиков и инсектицидов.

In vitro антибактериальная активность водных и этанольных экстрактов семян *Garcinia kola* и синергетический эффект ментола был исследован в отношении выбранных грамположительных бактерий с использованием агара и диффузионного метода. Следующие бактерии были использованы в качестве тестовых микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae*, *Staphylococcus epidermidis* и *Micrococcus luteus*. Полученные результаты показали, что только *S. epidermidis* чувствительны к водному экстракту, в то время как остальные микроорганизмы не проявили никакой восприимчивости. Также было замечено, что *S. pneumoniae* не показывала чувствительности к этанольному экстракту. Минимальная ингибирующая концентрация (МИК) варьировалась от 25 мг/мл до 200 мг/мл. *M. luteus* показала самую высокую зону ингибирования (24 мм). Наименьшая зона ингибирования (10 мм) наблюдалась у *S. aureus* и *S. epidermidis*. Другой результат был получен при тестировании микроорганизмов с комбинациями этанола, воды и ментола. *S. aureus*, *S. epidermidis* и *M. luteus* стали чувствительны к этанольному экстракту, когда ментол был добавлен аналогично *S. aureus*, и *M. luteus* стали чувствительны к водному экстракту с 5 мм и 8 мм МИС соответственно [7].

Отмечается, что золотистый стафилококк является одним из наиболее часто выделяемых микробов при хроническом риносинусите, который может быть осложнен из-за образования стафилококковой биопленки [8]. В этом исследовании мы изучили противомикробную эффективность мупиноцина и трех типов монотерпенов (тимол, ментол и 1,8-цинеол), а также комбинаций мупиноцин-монотерпен против *S. aureus* ATCC 29213 и 5 штаммов *S. aureus*, устойчивых к метицилину (MRSA), выращенные в планктонной и биопленочной форме. МИК против планктонных бактерий, а также минимальные концентрации, устраняющие биопленку (МБЭК) и минимальные концентрации, подавляющие биопленку (МБИК), определяли с помощью микротитровального анализа. Показано, что МИК мупиноцина (0,125–0,156 мкг мл⁻¹) была на три порядка ниже, чем МИК монотерпенов, которая менялась в следующем порядке: тимол (0,250–0,375 мг/мл) > ментол (1 мг/мл) > 1,8-цинеол (4–8 мг/мл). Комбинации мупиноцин-монотерпен показали индифферентный эффект по сравнению с МПК отдельных веществ.

В работе [9] отмечается, что *Mentha arvensis* накапливает множество вторичных метаболитов. Некоторые из биологически активных вторичных метаболитов – это ментол, ментон и ментилацетат, которые отвечают за противомикробные свойства. В настоящем

обзоре обобщена информация, имеющаяся о вторичных метаболитах, выделенных из *Mentha arvensis*. В обзоре подробно описаны различные химические компоненты, выделенные из *Mentha arvensis*. К ним относятся монотерпеноиды, сесквитерпеноиды, ситостерин, сукрозид, ментофууролактон, гликозиды, липиды, токсины, полисахарид и другие. В обзоре также обобщено описание различных видов биологической активности, таких как противогрибковое, антибактериальное, противозачаточное, противокандидозное и т.д.

L-ментол, выделенный из эфирного масла *Mentha arvensis*, и семь его ацильных производных были протестированы на контактную токсичность и токсичность паров, а также на овицидную и репеллентную активность против вредителей хранения *Callosobruchus maculatus* F., *Rhyzopertha dominica* F., *Sitophilus oryzae* L. и *Tribolium castaneum* Herbst. Ментилпропионат и L-ментол были высокотоксичными при контактных анализах и анализах токсичности паров соответственно. Также было обнаружено, что L-ментол обладает сильным репеллентным действием (82–100% при дозе 0,353 мкг / см²) против всех насекомых, в то время как ментилацетат обладает сильным овицидным действием против *T. Castaneum* [10–13].

Инсектицидное действие эфирного масла *Mentha piperita* против местных комаров как переносчиков болезней было признано и обнаружено, что это связано с присутствием ментола, который является основным ароматическим компонентом масла [14]. Неосновные соединения масла, то есть ментон, бета-кариофиллен, ментилацетат, лимонен, альфа-пинен и пулегон, показали либо меньшую, либо нулевую активность против тестируемых комаров. Производные L-ментола были синтезированы, и их эффект был оценен в отношении местных комаров *Culex quinquefasciatus* Say, *Aedes aegypti* L. и *Anopheles tessellatus* Theobald как переносчиков болезни. Это первое сообщение о противомоскитной активности ментола и его производных против *Cx. quinquefasciatus*, *Ae. aegypti* и *An. tessellatus*. Синтез производных с последующими исследованиями взаимосвязи структура-активность выявил несколько производных, например ментилхлорацетат, ментилдихлорацетат, ментилциннамат, ментонглицирилатацеталь, тимол, альфа-терпинеол и мугетанол, с повышенной москитоцидной активностью против *Cx. quinquefasciatus*, *Ae. aegypti* и *An. tessellatus* относительно исходного соединения L-ментона. Показано, что оптимальная активность сложноэфирных производных L-ментола зависит от размера и формы сложноэфирной группы и присутствия атомов хлора в сложноэфирной группе. В структурно родственной группе производных L-ментола оптимальная активность зависит от ароматичности, степени ненасыщенности, положения гидроксильной группы и типа функциональной группы.

Антиоксидантную способность эфирных масел *Mentha spicata* L., *Mentha x gentilis* L., *Mentha crispa* L., *Mentha piperita* L. и *Mentha piperita* L. определяли с помощью дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Этот анализ был основан на снижении предельного значения тока электровосстановления кислорода, которое использовалось для расчета антиоксидантной способности (K) этих веществ. Вид *M. x gentilis* L. имел наивысшее значение K. Эксперименты по циклической вольтамперометрии подтвердили взаимодействие между поверхностью электрода и активными соединениями, присутствующими в эфирных маслах. Предложен простой электрохимический метод определения способности активных соединений хелатировать Fe (II) [15].

В статье [16] авторы сообщают об антимикробной эффективности трех монотерпенов [линалилацетат, ментол и тимол] против грамположительной бактерии *Staphylococcus aureus* и грамотрицательной бактерии Кишечная палочка. Показано, что результаты были связаны с относительной липофильностью и водорастворимостью исследованных соединений. Установлено, что противомикробный эффект (-)-ментола, тимола и линалилацетата может быть, по крайней мере частично, результатом нарушения липидной фракции плазматической мембраны микроорганизма, приводящее к изменениям мембраны.

Целью работы [17] было определение эффективности масла мяты перечной против отдельных бактериальных патогенов и сравнение с их восприимчивостью к антибиотикам. Для этого оценивали активность масла мяты перечной в отношении *Bacillus cereus*, *Bacillus*

subtilis, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* (*S.aureus*), *Klebsiella pneumoniae* и *Pseudomonas aeruginosa*. Антибактериальный тест проводили методом диффузии в лунках агара и жизнеспособность организмов (МИС и МВС) определяли при различных концентрациях с использованием метода разбавления бульона. Было обнаружено, что масло мяты перечной эффективно против всех исследованных грамположительных и грамотрицательных организмов, причем наблюдали прогрессирующий эффект антибактериальной активности с увеличением концентрации масла. Было обнаружено, что масло перечной мяты оказалось эффективным против этих изученных бактериальных штаммов.

В работе [18] эфирные масла *Mentha piperita* были загружены в хитозановый наногель для использования в качестве антибиотикопленочного агента против *Streptococcus mutans* и для защиты зубного налета на нем. Наночастицы хитозана (CsNP) получали золь-гельным методом с использованием связующего мостика триполифосфата (TPP). Физиологические свойства МРЕО-CN оценивали методами FTIR, SEM/ EDX, DLS. Показано, что наиболее распространенными биологически активными соединениями полученного комплекса были ментол (45,05%) и l-ментол (17,53%).

Отмечается, что шистосомоз – это паразитарное заболевание, вызываемое несколькими видами трематодных червей, и считается, что во всем мире им страдают более 261 миллион человек. Разработка новых лекарств стала важной, потому что существует риск того, что паразиты станут устойчивыми к празиквантелу, единственному доступному лекарству от этой инфекции. В этом исследовании оценивали паразитологические, иммунологические и гистологические параметры у мышей, инфицированных *Schistosoma mansoni* и получавших коммерческое лекарственное средство на травах. Этот препарат состоит из ментола (30–55%) и ментона (14–32%). 60-дневный курс лечения фитотерапией снизил количество *S. mansoni* в кале, печени и кишечнике и наблюдали снижение эозинофилии в крови на 84% [19].

Сообщается, что масло мяты перечной (ММП) использовалось для лечения заболеваний брюшной полости, появившихся в Древнем Египте, Греции и Риме. Несмотря на все более широкое применение в педиатрии, например, при лечении синдрома раздраженного кишечника, фармакокинетика ментола у детей, получающих (ММП), не изучалась. В этой работе была изучена фармакинетика образования ментола в образцах крови после введения ММП и показано, что эфирное масло мяты может быть использована для лечения подобных заболеваний [20].

В работе [21] сообщается, что ментол является натуральным продуктом мяты перечной и представляет собой монотерпен, который широко используется в качестве компонента в косметике, ароматизатора и в качестве промежуточного продукта при производстве других соединений. Различные экстракты мяты перечной содержат ментол в качестве основного активного компонента и веками использовались в качестве традиционных лекарств от ряда заболеваний, включая инфекции, бессонницу и синдром раздраженного кишечника, а также в качестве репеллента от насекомых.. Помимо способности вызывать ощущение холода, ментол проявляет цитотоксическое действие в раковых клетках, вызывает снижение роста злокачественных клеток и участвует в синергетическом возбуждении рецепторов ГАМК и натриевых ионных каналов, что приводит к обезболиванию. Ментол может оказаться ценной ведущей структурой для синтеза лекарств, нацеленных на множество рецепторов, участвующих в ряде фармакологических эффектов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1.M. Moghtader In vitro antifungal effects of the essential oil of *Mentha piperita* L. and its comparison with synthetic menthol on *Aspergillus niger* // African Journal of Plant Science, 2013, Vol. 7, N 11, pp. 521-527

- 2.Gökalp İşcan, Neşe Kirimer, Mine Kürkcüoğlu, Hüsni Can Başer Antimicrobial Screening of *Mentha piperita* Essential Oils // J. Agric. Food Chem. 2002, Vol.50, N 14, pp. 3943–3946
- 3.Adel M., Safari R., Ghitanchi A.H., Zorriehzahra M. Chemical composition and in vitro antimicrobial activity of some Iranian medical herbs against *Yersinia ruckeri* // Iranian Journal of Fisheries Sciences, 2016, Vol.15, N 3, pp. 1108-1123
- 4.Neerja Gupta, Goldy Saxena Antimicrobial activity of constituents identified in essential oils // International Journal of Pharma and Bio Sciences, 2010, Vol.1, Issue 4, pp. 715-721
- 5.Mohaddese Mahboubi, Nastaran Kazempour Chemical Composition and antimicrobial activity of peppermint (*Mentha x piperita* L.) essential oil // Department of Microbiology, Medicinal Plants Research Center of Barij Essence, 2015, 42 p.
- 6.Patil, S. R., S. Patil, A. G. Godghate. *Mentha piperta* Linn: phytochemical? Antibacterial and dipterian adulticidal approach // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, 2016, Vol. 8, No. 3, pp. 352-355
- 7.Olumide Adedokun Odeyemi, Solakunmi O. Oluwajoba Synergistic effect of menthol on in-vitro antibacterial activity of *Garcinia kola* against *Gram positive Bacteria*: A preliminary study // Journal of Applied Pharmaceutical Science, 2011, Vol. 8, N 1, pp. 78-92
- 8.Domagoj Kifer, Vedran Mužinić, Maja Šegvić Klarić Antimicrobial potency of single and combined mupirocin and monoterpenes, thymol, menthol and 1,8-cineole against *Staphylococcus aureus* planktonic and biofilm growth // The Journal of Antibiotics, 2016, Vol. 69, pp. 689–696
- 9.Ajai Kumar ,Vishal Khajuria, Shivani Aggarwal Secondary metabolites of *Mentha arvensis* and their biological activities // Journal Analytical Chemistry Letters, 2012,Vol. 2, Issue 6, pp. 103-107
10. K.K. Aggarwal, A.K. Tripathi, Ateeque Ahmad, Veena Prajapati Toxicity of L-menthol and its derivatives against four storage insects // International Journal of Tropical Insect Science, 2001, Vol. 21, pp.229–235
- 11.Tripathi A. K., Prajapati V., Aggarwal K. K., Kumar S. Effect of volatile oil constituents of *Mentha* species against the stored pests *Callosobruchus maculatus* and *Tribolium castaneum* / J. Med. Arom. Plant Sci., 2000, Vol. 22/1B, pp. 549–556
- 12.Mishra R. C., Kumar J. Evaluation of *Mentha piperita* Linn, as fumigant against the red flour beetle, *Tribolium castaneum* (Herbst) / Indian Perf., 1983, Vol. 27, pp. 73–76.
- 13.Mathella C. S., Shah G. C., Melkani A. B., Pant A. K. Terpenoids of *Mentha longifolia* subsp liimalaiensis. // Fitoterpia, 1989, Vol. 60, pp. 349–350.
- 14.Radhika Samarasekera, Indira S. Weerasinghe, Kd. Patrick Hemalal Insecticidal activity of menthol derivatives against mosquitoes // Pest Manag Sci, 2008, Vol. 64, N 3, pp. 290-295
- 15.Gonçalves R.S., Battistin A., Pauletti G., Rota L. Antioxidant properties of essential oils from *Mentha* species evidenced by electrochemical methods // Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, 2009, Vol. 11, N 4, pp. 78-83
- 16.Domenico Trombetta, Francesco Castelli, Maria Grazia Sarpietro, Vincenza Venuti Mechanisms of Antibacterial Action of Three Monoterpenes // Antimicrobial agents and chemotherapy, 2005, Vol. 49, N 6, pp. 2474-2478
- 17.Ebenezer Jeyakumar, Rubina Lawrence, Tripti Pal Comparative evaluation in the efficacy of peppermint (*Mentha piperita*) oil with standards antibiotics against selected bacterial pathogens // Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine, 2011, N 4, pp. 253-257
- 18.Behnam Ashrafia, Marzieh Rashidipoura, Abdolrazagh Marzbana, Setareh Sorousha *Mentha piperita* essential oils loaded in a chitosan nanogel with inhibitory effect on biofilm formation against *S. mutans* on the dental surface // Carbohydrate Polymers, 2019, Vol. 212, pp. 142-149
- 19.Mauricio G. Zaia, Túlio di Orlando Cagnazzo, Karina A. Feitosa, Edson G. Soares Anti-Inflammatory Properties of Menthol and Menthone in *Schistosoma mansoni* Infection // Front. Pharmacol., 2016, Vol. 17, pp. 674-681

20.Keams G., Chumpitazi B., Abdel-Rahman S., Shulman R. Systemic exposure to menthol following administration of peppermint oil to paediatric patients // BMJ Open, 2015, Vol. 11, pp. 67-78

21.Farco J., Grundmann O. Menthol – pharmacology of an important naturally medicinal cool //Mini reviews in Medicinal Chemistry, 10², Vol. 13, pp. 124-131

Информация об авторах

К.Ф. Гасанова – технолог лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» Института Нефтехимических процессов;

С.В. Исмайлова – научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» Института Нефтехимических процессов.

Information about the authors

K.F. Gasanova - technologist laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Processes of ANAS;

S.V. Ismayilova– researcher laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

Ариф Гасан оглы Гасанов¹, Садагат Тялят кызы Алиева², Ильгар Гаджи оглы Аюбов³, Фидан Сахиб кызы Гурбанова⁴

^{1,2,3,4} лаборатория «Циклоолефины», лаборатория «Реактивные и дизельные топлива» Института Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

¹aqasanov@mail.ru

²Ilgar.ayyubov@mail.ru

³aliyevasadaqat50@mail.ru

⁴fidanqurbanzadeh@mail.ru

*Автор, ответственный за переписку: Ильгар Гаджи оглы Аюбов,
Ilgar.ayyubov@mail.ru*

СИНТЕЗ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ ДИЦИКЛОГЕКСИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Аннотация. Осуществлен синтез дициклогексилциклопентадиена на основе реакции алкилирования циклопентадиена циклогексильным спиртом в присутствии щелочного катализатора. Предложен механизм реакции алкилирования циклопентадиена алициклическими спиртами на примере циклогексильного спирта. Показано, что реакция протекает в несколько стадий, основной из которых является стадия образования псевдоароматической системы циклопентадиенил-аниона. Установлено, что катализатор реакции гидроксид калия способствует образованию псевдоароматического комплекса и выполняет функцию среды и катализатора. Синтезированный алкилзамещенный циклопентадиен использован в качестве активного диена в реакции Дильса-Альдера с моноэфирами малеиновой кислоты.

Ключевые слова: циклогексанол, алкилирование, циклопентадиен, диеновый синтез, депрессанты, антиоксиданты

Arif G. Gasanov¹, Sadaqat G. Aliyeva², Ilgar H. Ayyubov³, Fidan S. Qurbanova⁴

^{1,2,3,4} laboratory "Cycloolefins", laboratory "Jet and diesel fuels", Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

¹aqasanov@mail.ru

²Ilgar.ayyubov@mail.ru

³aliyevasadaqat50@mail.ru

⁴fidanqurbanzadeh@mail.ru

Corresponding author: Ilgar H. Ayyubov, Ilgar.ayyubov@mail.ru

SYNTHESIS AND DETERMINATION OF APPLICATIONS OF DICYCLOHEXYLCYCLOPENTADIENE

Abstract. The synthesis of dicyclohexylcyclopentadiene based on the reaction of alkylation of cyclopentadiene with cyclohexyl alcohol in the presence of an alkaline catalyst was carried out. A mechanism for the reaction of alkylation of cyclopentadiene with alicyclic alcohols is proposed using the example of cyclohexyl alcohol. It is shown that the reaction proceeds in several stages, the main of which is the stage of formation of the pseudoaromatic system of cyclopentadienyl anion. It has been established that the catalyst for the reaction, potassium hydroxide, promotes the formation

of a pseudoaromatic complex and acts as a medium and a catalyst. The synthesized alkyl-substituted cyclopentadiene was used as an active diene in the Diels-Alder reaction with maleic acid monoesters.

Key words: cyclohexanol, alkylation, cyclopentadiene, diene synthesis, depressants, antioxidants

В течение последних лет нами проводились широкие исследования в области алкилирования циклопентадиена алифатическими одноатомными спиртами ряда C_6-C_{10} [1-4]. Показано, что алкилзамещенные производные циклопентадиена являются синтонами для получения соответствующих алкилциклопентанов, обладающих хорошими вязкостно-температурными свойствами, высокой термоокислительной стабильностью, в связи с чем они были рекомендованы в качестве компонентов синтетических смазочных масел. В продолжении этих исследований нами было осуществлено алкилирование циклопентадиена (ЦПД) алициклическими спиртами на примере циклогексилового спирта.

Алициклические спирты так же как и их алифатические аналоги часто используются в реакции алкилирования в качестве алкилирующих агентов. В литературе имеется ряд сообщений по применению циклических спиртов в реакциях алкилирования [5-16]. Так, в работе [5] изучено алкилирование толуола циклопентанолом и циклогептанолом в присутствии серной кислоты и показана низкая селективность в этих реакциях. К смеси, состоящей из 1,5 моля толуола и 0,5 моля циклоалканола при $20^{\circ}C$ при постоянном перемешивании и охлаждении по каплям добавляли 1,5 моль серной кислоты. Затем смесь перемешивали в течение еще 2-х часов, органический слой отделяли, промывали водой и 10 %-ным водным раствором гидроксида натрия, сушили над Na_2CO_3 . После вакуумной фракционной перегонки получили продукт моноалкилирования. Циклопентилтолуол имел температуру кипения $113-115^{\circ}C$ (2 кПа).

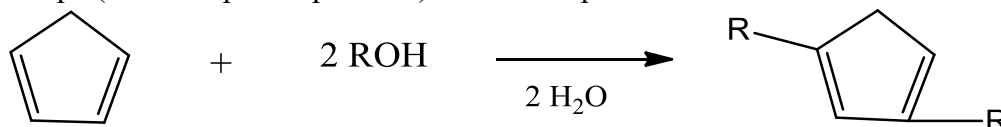
Эффективность глины, обработанных *p*-толуолсульфокислотой (*p*-ТСК), исследовали при алкилировании *p*-крезола циклогексанолом при микроволновом облучении без растворителя [6]. Различные аспекты исследований реакции включают изменение температуры, продолжительности контакта между реагентами, молярного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

В работе [9] алкилирование фенола циклогексанолом исследовано в жидкой фазе без растворителя над *H*-формами различных цеолитов в интервале температур 140–220°C. Было показано, что цеолиты с крупными порами являются эффективными катализаторами в такой реакции и приводят к селективному образованию пара-циклогексилфенола при более высоких температурах. Авторами обнаружено, что селективность продукта в меньшей степени зависит от типа структуры цеолита в случае цеолитов с большими порами. Максимум примерно 85% конверсии фенола был получен для цеолитов *H*-Y и *H*-морденит при $200^{\circ}C$, тогда как для *H*- β цеолита конверсия составляет примерно 72%. Получение *o*-алкилированного фенола предпочтительно при более низких температурах, а *p*-алкилированного продукта - при более высоких температурах. Авторами установлено, что наилучшая рабочая температура - $200^{\circ}C$.

С помощью спектроскопии ЯМР¹³C in situ изучен механизм реакции алкилирования фенола, катализируемого твердыми кислотами, циклогексанолом и циклогексеном в аполярном растворителе декалине [10]. Алкилирование фенола циклогексанолом начинается только после того, как большая часть циклогексанола дегидратируется до циклогексена. Поскольку фенол и циклогексанол демонстрируют схожую адсорбционную силу, такая строгая последовательность реакций не вызвана ограниченным доступом фенола к циклогексанолу, а обусловлена отсутствием реактивного электрофила до тех пор, пока присутствует значительная часть циклогексанола. Мечение изотопом ¹³C демонстрирует, что реактивный электрофил, циклогексилкарбениевый ион, образуется непосредственно на стадии протонирования, когда циклогексен является сореагентом. В присутствии циклогексанола его протонированные димеры в кислотных центрах Бренстеда препятствуют адсорбции циклогексена и образованию иона карбения. Таким образом, показано, что протонированные димеры циклогексанола дегидратируются без образования карбениевого иона, который в противном случае способствовал бы алкилированию на кинетически релевантной стадии. Авторы отмечают, что скремблирование изотопов показывает, что внутримолекулярная перегруппировка циклогексилфенилового эфира не вносит значительного вклада в алкилирование по ароматическому кольцу.

Обсуждение полученных результатов

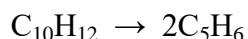
В данной работе представлены результаты синтеза и определения областей применения дициклогексилциклопентадиена. С этой целью осуществлена реакция алкилирования циклопентадиена циклогексильным спиртом в присутствии щелочного катализатора (водного раствора KOH). Реакция протекает по схеме:



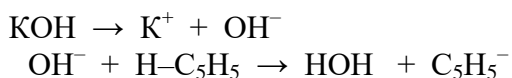
где R = циклогексил

По всей вероятности, реакция алкилирования ЦПД циклогексильным спиртом, в присутствии основного катализатора (KOH) протекает по тому же механизму, что и в случае алифатических спиртов, включающему последовательные стадии:

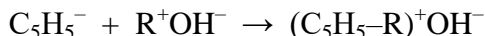
I Стадия: молекула дициклопентадиена претерпевает распад с образованием двух молекул циклопентадиена:



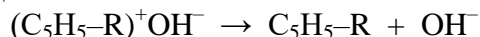
II Стадия: наличие делокализации в молекуле ЦПД активует подвижность атомов водорода и гидроксил-анион из молекулы катализатора отрывает протон с образованием очень устойчивого циклопентадиенил-аниона, представляющего собой псевдо-ароматическую систему:



III Стадия: молекула спирта реагирует с образовавшимся карбанионом с формированием промежуточного комплекса:



IV Стадия: наконец, образовавшийся комплекс отщепляет гидроксил-анион с образованием алкилциклопентадиена:



Образовавшийся гидроксил-анион взаимодействует с катионом калия и образует молекулу исходного катализатора KOH.

По аналогичной схеме происходит замещение второго атома водорода в молекуле ЦПД с образованием ди-н-циклоалкилциклопентадиена. Этот процесс в зависимости от мольного соотношения циклопентадиен:спирт может происходить последовательно вплоть до образования полиалкилциклопентадиенов, поэтому определяющим фактором, очевидно, является мольное соотношение исходных реагентов. Таким образом, гидроксид калия в данной реакции выполняет не только функцию среды, но и каталитическую функцию, обеспечивая отрыв протона и образование карбаниона.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что алкилирование циклопентадиена алициклическими спиртами происходит по механизму электрофильного замещения, как в случае ароматических углеводородов. Основным этапом этой реакции является образование псевдоароматической системы – циклопентадиенил-аниона.

Полученный дициклогексилциклопентадиен имел следующие физико-химические показатели: плотность - 0,9470 г/см³; температура кипения - 130-132⁰С (15 мм.рт.ст.); показатель преломления - 1,4720. Выход продукта составил 56 %. На рис. 1 показан ИК-спектр синтезированного дициклогексилциклопентадиена.

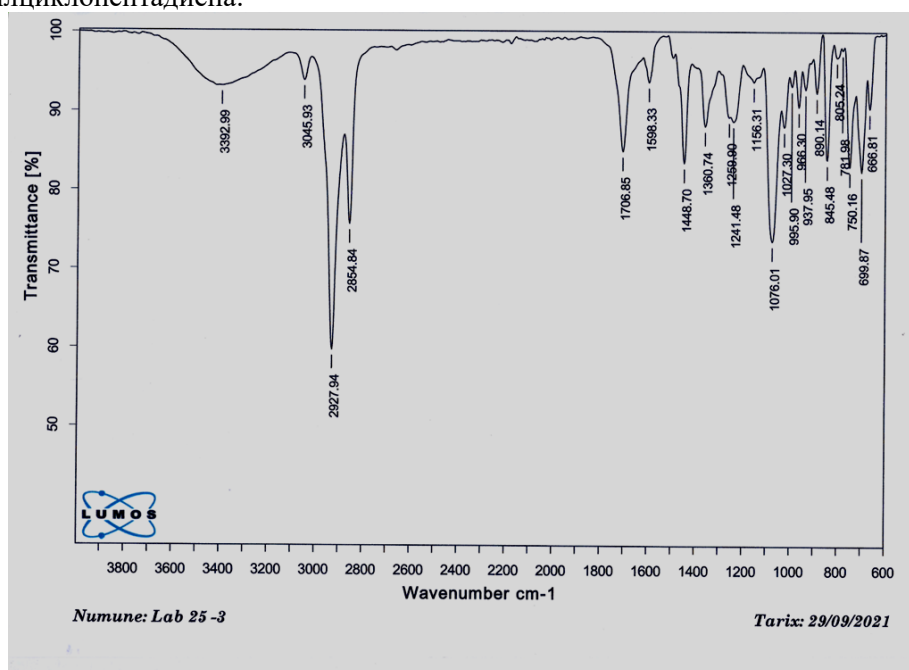
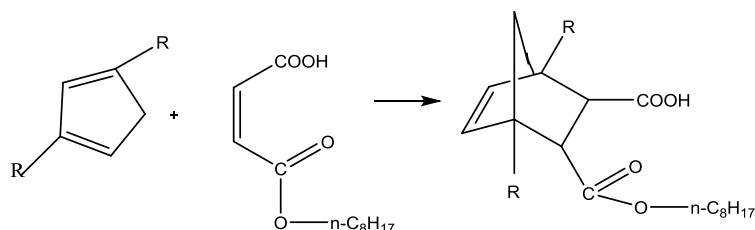


Рис. 1 ИК-спектр дициклогексилциклопентадиена

Полученный продукт представлял определенный интерес с точки зрения его использования в качестве диена в реакции Дильса-Альдера. Наличие алкильных и циклоалкильных групп в молекуле диена, как известно, повышает электронную плотность на диене и способствует более легкому протеканию реакции диенового синтеза первого (нормального или обычного) типа. Для этого проводили реакцию Дильса-Альдера с участием синтезированного диена и н-октилового моноэфира малеиновой кислоты в качестве диенофила, синтезированного нами в работе [17]. Реакцию проводили в трехгорлой алкилирующей колбе, снабженной механической мешалкой и термометром.

Схема реакции диеновой конденсации дициклогексилциклопентадиена и н-октилового моноэфира малеиновой кислоты представлена ниже:



Синтезированный аддукт обладал следующими физико-химическими показателями: плотность – 0,8520 г/см³; температура кипения 226⁰С (5 мм.рт.ст.); показатель преломления 1,4390; кислотное число 70,5 мг КОН/г. Выход продукта составил 91 %.

Состав и строение полученного аддукта подтверждено методом ИК-спектроскопии. На рис. 2 показан ИК-спектр синтезированного н-октилового моноэфира дициклогексилбицикло(2.2.1)-гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты

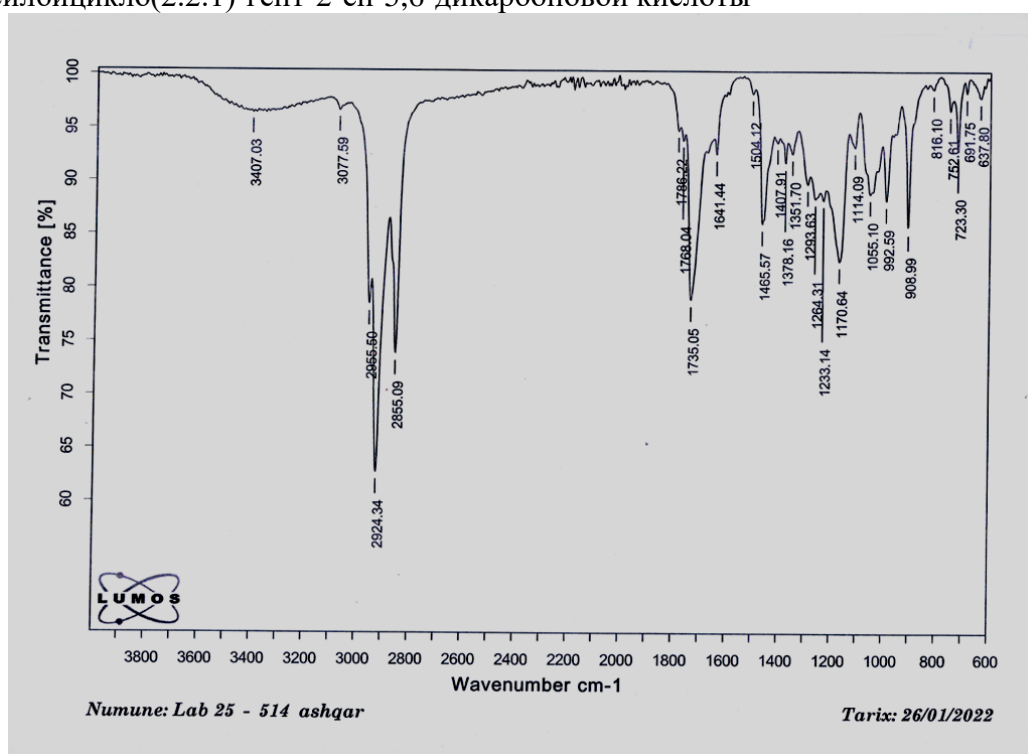


Рис. 2. ИК спектр н-октилового моноэфира дициклогексилбицикло(2.2.1)-гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали следующие исходные реактивы. Дициклопентадиен С₁₀Н₁₂ имел следующие физико-химические показатели: температура кипения – 170⁰С; плотность – 0,976 г/мл; показатель преломления – 1,5050. Циклогексильный спирт имел следующие физико-химические показатели: температура кипения – 160-161⁰С, плотность – 0,962 г/см³; показатель преломления – 1,4610.

ИК спектры синтезированных соединений были сняты на приборе “BRUKER” фирмы “ALPHA IR FURYE” в областях 4000–400 см⁻¹. Показатель преломления (n_D²⁰) – на рефрактометре марки “АВВЕМАТ” 350/500, относительную плотность (d₄²⁰) определяли на приборе DMA 4500M по методике ASTM D 5002, кислотное число находили по методике ASTM D 3242 (ГОСТ 5985-79).

В ИК-спектре полученного аддукта наблюдаются следующие полосы поглощения:

3407 см⁻¹ – валентные колебания связи О-Н группы –СОН, 3077 см⁻¹ – валентные колебания связи С-Н фрагмента –НС=C-, 2955, 2924 и 2855 см⁻¹ валентные колебания связи С-Н СН₃, СН₂ И СН-групп, 1735, 1768 и 1786 см⁻¹ – валентные колебания группы С=О, 1735 см⁻¹-валентные колебания сложноэфирной С=О группы, 1645 см⁻¹ – валентные колебания связи С=C фрагмента –РС=C- 1233, 1264. 1293 см⁻¹ – валентные колебания связи С-О-С сложноэфирной группы, 1255, 1114 см⁻¹ – валентные колебания связи С-О фрагмента –СОН, 908, 992 см⁻¹ – деформационные колебания С-Н связи фрагмента –НС=C- .

Синтезированное соединение было исследовано в качестве добавки к топливам для улучшения их депрессаторных, антиоксидантных свойств, а также повышения цетанового числа. Известно, что в современное время для достижения потребностей, предъявляемых к транспортным дизельным топливам и увеличения их сырьевых ресурсов используют продукты вторичной переработки (каталитический крекинг и коксование) – фракцию легкой газойли. При добавлении этих фракций качественные характеристики получаемых дизельных топлив ухудшаются: увеличивается содержание ароматических углеводородов и общей серы, уменьшается цетановое число и др. Для предотвращения этого сырье подвергают процессу гидроочистке. Получаемое при этом дизельное топливо нельзя сохранять длительное время и некоторые его характеристики, такие как термоокислительная стабильность, цетановое число, низкотемпературные свойства ухудшаются. Для устранения всех указанных недостатков используют различные виды присадок.

Для исследования депрессаторных свойств полученного моноэфира добавляли его к гидроочищенному дизельному топливу при трех различных концентрациях – 0,01, 0,03 и 0,05 % и определяли его температуру помутнения и застывания по ГОСТ 5066-91. Результаты исследований представлены в табл. 1

Таблица 1.

Изучение депрессаторных свойств синтезированного моноэфира

Показатели	Синтезированный моноэфир			Гидроочищенное дизельное топливо (без присадок)
	0,01 %	0,03 %	0,05 %	
Температура °С помутнения	минус 8	минус 9	минус 12	минус 9
застывания	минус 14	минус 17	минус 22	

Как видно из табл. 1, только при концентрации синтезированного моноэфира 0,05 % температура помутнения и застывания на 2-3 единицы ниже, чем у гидроочищенного дизельного топлива без присадок. Это показывает, что при добавлении синтезированного моноэфира в количестве 0,05 % он улучшает депрессаторные свойства топлива, в связи с чем может быть рекомендован для применения в качестве антидепрессатора.

Для изучения антиоксидантных свойств полученного моноэфира добавляли его в состав гидроочищенного дизельного топлива в количестве 0,004. Изучали термоокислительную стабильность полученных образцов на аппарате ЛСАРТ при температуре 120⁰С в течение 4-х часов с участием медной пластинки. Результаты проведенных исследований показаны в табл. 2

Таблица 2.

Изучение антиоксидантных свойств синтезированного моноэфира при концентрации 0,004 %

Показатели	Гидроочищенное дизельное топливо (без присадок)	После добавления эфира
Термоокислительная		

стабильность, количество осадка, мг/100 мл топлива	9,4	9,6
--	-----	-----

Как видно из табл. 2, исследуемый моноэфир не может быть использован в качестве антиоксидантной добавки к топливу, поскольку при его добавлении количество образовавшегося осадка возрастает.

Для исследования свойств синтезированного моноэфира в качестве добавки для повышения цетанового числа топлива к гидроочищенному дизельному топливу добавляли исследуемое соединение в количестве 0,1 и 0,4 %, а затем определяли кинематическую вязкость и плотность при 20⁰С полученных образцов и рассчитывали цетановые числа по нижеприведенным формулам.

Таблица 3.

Изучение синтезированного эфира в качестве добавки для повышения цетанового числа топлива

Показатели	После добавления образцов		Гидроочищенное дизельное топливо (без присадок)
	0,1 %	0,4 %	
Плотность d_4^{20} , 20 ⁰ С, кг/м ³	855,0	853,0	852,8
Кинематическая вязкость v_{20} , 20 ⁰ С, мм ² /с	5,363	5,214	5,263
Цетановое число (расчетное) по I-му уравнению	43,02	42,82	42,95
по II-му уравнению	43,90	44,55	44,61

Примечание:

$$\text{I-ое уравнение Ц.ч.} = (v_{20} + 17,8) 1,5843 / d_4^{20}$$

$$\text{II-ое уравнение Ц.ч.} = 52 - 324 (d_4^{20} - 0,83)$$

Как показывают полученные результаты, синтезированный моноэфир не обладает свойствами повышения цетанового числа, в связи с чем он не может быть использован для этих целей.

Выводы

1. Осуществлен синтез дициклогексилциклопентадиена на основе реакции каталитического алкилирования циклопентадиена циклогексиловым спиртом в присутствии щелочного катализатора. Выход продукта составил 56 %. Полученные циклоалкилированный циклопентадиен был использован в качестве активного диена в реакции диеновой конденсации с н-октиловым моноэфиром малеиновой кислоты. Выход синтезированного аддукта составил 91 %.

2. Проведено исследование областей применения синтезированного н-октилового моноэфира дициклогексилбицикло(2.2.1)-гепт-2-ен-5,6-дикарбоновой кислоты. Показано, что при концентрации 0,05 % полученный моноэфир может быть использован в качестве добавки для улучшения антидепрессаторных свойств гидроочищенного дизельного топлива. Исследования по применению полученного моноэфира в качестве антиоксидантной и цетанповышающей добавки в тому же топливу не показало значимых результатов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Gasanov A.G., Azizov A.G., Ayyubov I.G., Khalilova S.R. Synthesis of perspective hydrocarbons with a high viscosity characteristic. International Journal of Emerging Engineering Research and Technology. 2015. V. 3. N 11. P. 92-96
2. Gasanov A.G., Azizov A.G., Ayyubov I.G., Aliyeva S.T., Memmedova A.M. Synthesis and characterization of di-n-hexylcyclopentane. International Journal of Scientific Engineering and Applied Science. 2016. V. 2. N 2. P. 335-337
3. Gasanov A.G., Ayyubov I.G., Memmedova A.M. Alkylation of cyclopentadiene with aliphatic one and diatomic alcohols C₂-C₆ series. PPROR. 2020. N 4. P. 399-405
4. Avrasian Patent № 027774, 2017 Sposob polycheniya alkilirovannykh tsiklopentadienov / Gasanov A.G., Ayyubov I.G., Azizov A.G., Memmedova A.M., Guseynov N.S. /
5. Batke B., Lauterbach G., Prezkow W., Serald F. Alkylation of ctoluene by cyclopentanol and cycloheptanol. Journal of Praktise Chemie. 1988. V. 330. N 4. P. 671-673
6. Ramesh S., Prakash B., Shat Y. Highly active and selective C-alkylation of p-cresol with cyclic alcohols. Applied Catalysis A. General. 2012. V. 422. P. 135-139
7. Wang Y-H., Liang Y-H., Cheng L-G., Ding Z-X. Shape-Selective Alkylation of Biphenyl with Cyclohexanol over MCM-22 Zeolite Catalyst Modified by SiO₂ Acta Phys.-Chim. Sin. 2017. V. 33, N 11. P. 2277-2283
8. Hajipour A.R., Karimi H. Hexagonal zirconium phosphate nanoparticles as an efficient and recyclable catalyst for selective solvent-free alkylation of phenol with cyclohexanol. Applied Catalysis A. General. 2014. V. 482. P. 99-107
9. Anand R., Thomas D., Lahoti R., Srinivasan K. Selective Alkylation of Phenol with Cyclohexanol over Large-Pore Zeolites Catalysis Letters. 2002. Vol. 81.-P. 241-246
10. Zhao Z., Shi H., Chuan W., Hu M. Mechanism of Phenol Alkylation in Zeolite H-BEA Using In Situ Solid-State NMR Spectroscopy J. Am. Chem. Soc. 2017. Vol. 139. N 27.-P. 9178-9185
11. Yuanshuai L., Barath E., Shi H., Jianzhi H. Solvent-determined mechanistic pathways in zeolite-H-BEA-catalysed phenol alkylation Nature Catalysis. 2018. Vol. 1. P. 141-147
12. Hai Bing Y., Nan J., Cheng Z., Jianghou G. Alkylation of Phenol with Cyclohexanol Catalyzed by Acidic Ionic Liquid Advanced Material Research. 2011. Vol. 233-235. P. 188-193
13. Ashaduzzaman M., Chowdhury A. M., Saha, M. Synthesis of Cyclohexylcresols by Alkylation of Cresols with Cyclohexanol in the Presence of Perchloric Acid Dhaka University Journal of Science. 2012. Vol.60. N 2. P. 195-198.
14. Yuanshuai L., Guanhua C., Barath E., Shi H. Alkylation of lignin-derived aromatic oxygenates with cyclic alcohols on acidic zeolites Applied Catalysis B. Environmental. 2021. Vol. 281. N3. P. 119424-119428
15. Satyadeep W., Sayan J., Ayan L., Akash J. Manganese complex-catalysed α-alkylation of ketones with secondary alcohols enables the synthesis of β-branched carbonyl compounds Chem. Communication. 2020. Vol. 56. P. 8376-8379
16. Seung-Hwa B., Young K. A simple one-step synthesis of alkylation product from cyclic allylic alcohol and resorcinol Archives of Pharmacal Research. 1992. Vol. 15. P. 304-308
17. Абдуллаева Л.Э. ИК-спектрометрическое изучение реакции этерификации малеинового ангидрида н-октанолом. Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. 2021. № 3. С. 5-14

Информация об авторах

А.Г. Гасанов – доктор химических наук, профессор.

С.Г. Алиева – доктор технических наук.

И.Г. Аюбов – кандидат химических наук, доцент.

Ф.С. Гурбанова – научный сотрудник.

Information about the authors

A.G. Gasanov – Doctor of Chemistry, Professor

S.G. Aliyeva – Doctor of Technical Sciences

I.H. Ayyubov – candidate of chemical sciences, associate professor.

F.S. Qurbanova – researcher.

Гусейн Намаз оглу Гурбанов

Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан, huseynqurbanov@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИОЛОВ В НЕФТЕХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области синтеза и применения полиолов в различных нефтехимических процессах. Отмечается значимость неополиолов для синтеза сложноэфирных производных, обладающих хорошими вязкостно-температурными и реологическими свойствами, что создает перспективы для их применения в качестве синтетических смазочных масел.

Ключевые слова: полиолы, синтетические смазочные масла, неополиолы, сложные эфиры, вязкостно-температурные показатели

Huseyn N. oglu Qurbanov

Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, Baku, Azerbaijan

APPLICATION OF POLYOLS IN PETROCHEMICAL SYNTHESIS

Abstract. The results of research in the field of synthesis and application of polyols in various petrochemical processes are presented. The importance of neopolyols for the synthesis of ester derivatives with good viscosity-temperature and rheological properties is noted, which creates prospects for their use as synthetic lubricating oils.

Keywords: polyols, synthetic lubricating oils, neopolyols, esters, viscosity-temperature properties

Полиолы представляют собой органические соединения, содержащие несколько гидроксильных групп. Полиолы, содержащие две, три и четыре гидроксильные группы, соответственно представляют собой диолы, триолы, тетролы и т.д. Полиолы классифицируются на следующие группы:

1) Полиолы с низким молекулярным весом

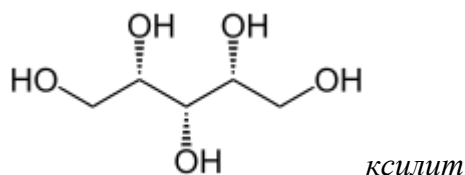
Такие полиолы широко используются в химии полимеров, где они действуют как сшивающие агенты. Например, алкидные смолы используются в красках и в формах для литья. Они являются доминирующей смолой или «связующим» в большинстве коммерческих покрытий «на масляной основе». Ежегодно производится около 200 000 тонн алкидных смол. Они основаны на связывании реакционноспособных мономеров со сквозным образованием сложного эфира. Полиолами, используемыми в производстве коммерческих алкидных смол, являются глицерин, триметилпропан и пентаэритрит.



пентаэритрол

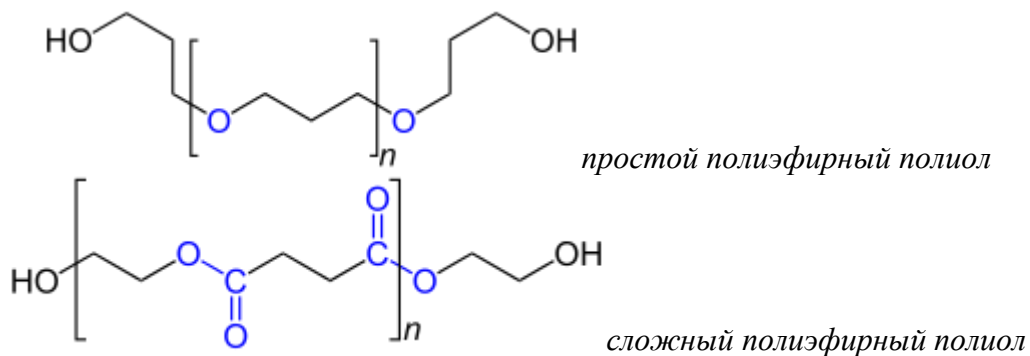
2) Сахарные полиолы

Этот класс низкомолекулярных полиолов обычно получают путем гидрирования сахаров. Они имеют формулу $(\text{C}\text{H}\text{O}\text{H})_n\text{H}_2$, где $n = 4-6$. Сахарные полиолы добавляют в пищу из-за более низкой калорийности, чем сахар; однако они, как правило, менее сладкие и часто сочетаются с высокоинтенсивными подсластителями. Их также добавляют в жевательную резинку, потому что они не расщепляются бактериями во рту и не метаболизируются до кислот и, таким образом, не вызывают кариеса. К ним относятся мальтит, сорбит, ксилит, эритрит и изомальт.



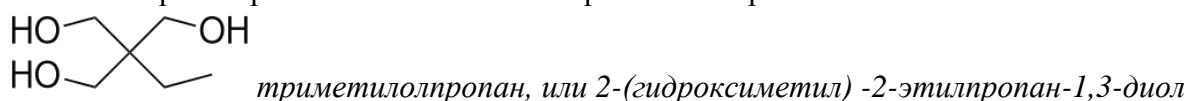
3) Полимерные полиолы

Термин «полиол» используется для обозначения простых полиэфирполиолов и сложных полиэфирполиолов. Типичным примером является полиэтиленоксид или полиэтиленгликоль и полипропиленгликоль. Политетрагидрофуран – еще одна молекула полиола.



По своей химической структуре полиолы могут быть алифатического или алициклического ряда. Большая часть полиолов, как правило, содержит в своем составе четвертичный атом углерода, вследствие чего их также называют неополиолами.

Среди алифатических неополиолов широкое применение в качестве строительного блока в полимерной промышленности имеет триметилпропан



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

57,9 ± 8,1 кДж/моль. Полученные результаты позволяют рекомендовать условия реализации процесса в промышленности.

В работе [2] разработаны методы синтеза сложноэфирных нетоксичных биоразлагаемых пластификаторов (4 класс опасности) с использованием возобновляемого сырья: глицерин-содержащего отхода, образующегося при производстве биотоплива; лимонной кислоты, получаемой микробным синтезом из отходов производства сахара - мелассы; многоатомного спирта (неополиола) – триметилпропана – продукта оксосинтеза, получаемого на базе природного газа. Целевые продукты - сложные эфиры с диапазоном молекулярной массы 250-600, с низким давлением насыщенного пара, хорошей термостабильностью и совместимостью с полимерами, химической инертностью. Представлены результаты комплексных исследований процессов этерификации карбоновых кислот гидроксилсодержащими соединениями на гомогенных промышленных катализаторах разной кислотности (серная кислота, *p*-толуолсульфокислота, фосфорная кислота). Полученные данные позволили определить основные подходы к выбору сырья по химическому составу с учетом доступности и токсикологических характеристик и оценке технологических особенностей процессов этерификации для повышения конверсии исходного сырья и достижения высокой селективности по целевому продукту. Показано, что для преодоления термодинамического ограничения во всех процессах необходимо использовать 6-7 кратный мольный избыток второго реагента: кислоты или спирта. В исходную смесь добавляют растворитель (бензол, толуол), обеспечивающий поддержание постоянной температуры и вывод реакционной воды в виде азеотропа. Для выделения целевых продуктов из реакционной массы предложено использовать пленочный испаритель, работающий под вакуумом (*p*=5-10 мм. рт. ст, *t* = 105-120°C). Получены образцы трибутират глицерина, триамилцитрата и триэтаноата чистотой ≥ 98%; определены основные физико-химические свойства; проведено сравнение с известными промышленными аналогами. Оценка ключевых качественных показателей подтверждает возможность их использования в качестве пластификаторов в рецептуре ПВХ-композиций.

В работе [3] получены новые смазочные композиции на базе эфиров C₅-C₆ алициклических неополиолов. В результате проведенных исследований показана принципиальная возможность создания новых композиций смазочных материалов на базе 2,2,6,6-тетраметилциклогексанола и диэфира гептенилянтарной кислоты, которые благодаря синэргетическому эффекту обладают более лучшими свойствами, по сравнению с каждым эфиром в отдельности. Показано, что компаундированием эфира тетраметилциклогексанола с маловязким эфиром гептенилянтарной кислоты, имеющим хорошие реологические свойства, удастся получить новые основы смазочных масел, находящихся по низкотемпературным и термоокислительным свойствам почти на уровне промышленных эфирных масел, в частности масла Б-3В. Кроме того, добавлением полученного эфира тетраметилциклогексанола и гептенилянтарной кислоты в разных %-ных содержаниях (от 5 до 20) к нефтяным базовым маслам М-8, М-10, Т-46 удалось значительно улучшить их качества – повысить индекс вязкости, температуру вспышки, понизить температуру застывания, что позволяет расширить область применения данных масел в промышленности.

Синтезирован ряд сложных эфиров оксипропилированных 2.2.5.5-тетраметилциклопентанола и 2.2.6.6-тетраметилциклогексанола с монокарбоновыми кислотами ряда C₅-C₇ [4]. Определены физико-химические, вязкостно-температурные и ряд эксплуатационных характеристик данных эфиров. Некоторые из них рекомендованы в качестве загущающего компонента или присадок, а также противоизносных присадок к эфирным маслам.

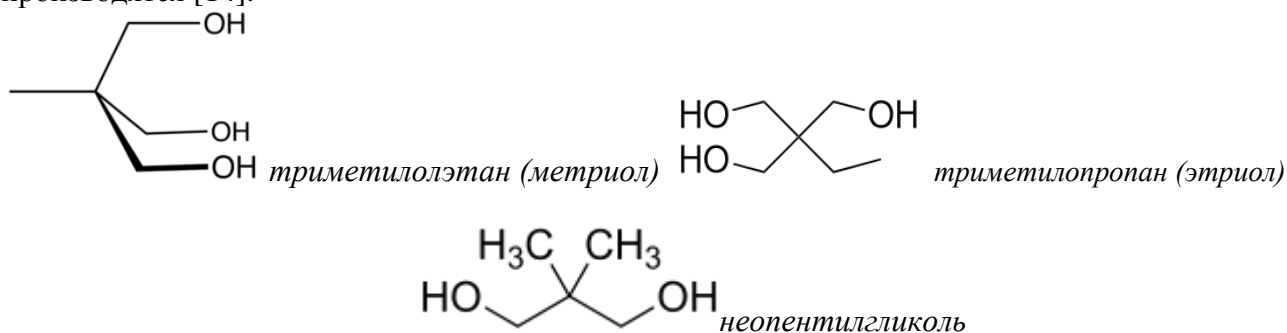
В работах [5-11] проведены исследования, направленные на создание основ технологии получения пластификатора из сложных эфиров триметилпропана (ТМП) и карбоновых кислот ряда C₂-C₆; изучены зависимости реологических свойств пластифицирующих композиций от их структуры и состава. В ходе проведенных

исследований впервые детально исследован процесс этерификации карбоновых кислот ряда C_2-C_6 различного строения триметилпропаном и показано, что полная последовательная этерификация стерически затрудненных гидроксильных групп в молекуле ТМП кислотами C_2-C_6 с высокой скоростью возможна только при 5-7 кратном избытке кислоты, температуре 80-115°C с использованием в качестве катализатора фосфорной кислоты, разработана кинетическая модель реакции, которая адекватно описывает данные эксперимента и определены давления насыщенных паров, энтальпии испарения, индексы удерживания для полученных эфиров. На основании результатов производственных испытаний триэтанол ТМП рекомендован в качестве пластификатора для ПВХ композиций. Впервые установлена зависимость вязкости ПВХ пластизолов от соотношения числа эфирных групп к числу углеродных атомов алкильного заместителя в молекулах сложноэфирных пластификаторов, которая позволяет прогнозировать технологические свойства ПВХ-паст. Разработана принципиальная технологическая схема получения триэтаноата ТМП.

Синтезированы неополиолы 2.2.5.5 тетраметилциклопентанол и 2.2.6.6-тетраметилциклогексанол и их эфиры. Они были исследованы в качестве антиокислительных добавок, улучшающих термоокислительную стабильность дизельных топлив. С добавлением этих эфиров к дизельным топливам удалось значительно улучшить термоокислительную стабильность последних [12].

Сообщается [13], что сложные эфиры, применяемые в качестве базовых основ синтетических смазочных масел пятой группы, состоят из спиртовых и кислотных компонентов. Наиболее важными спиртовыми компонентами являются многоатомные спирты неостроения – неополиолы. Кроме смазочных масел, они используются для производства пластификаторов полимеров, полиуретанов, лакокрасочных покрытий и другой продукции. Благодаря наличию четвертичного атома углерода неополиолы и их производные обладают высокой термостабильностью, что незаменимо для масел и смазок, особенно в изделиях оборонного назначения. Неополиолы получают из алифатических альдегидов – продуктов гидроформилирования – конденсацией с формальдегидом с последующим восстановлением. Формальдегид под действием основания (гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов, анионообменные смолы, амины) присоединяется к α -углеродным атомам алифатического альдегида по типу альдольной конденсации с образованием промежуточного ди- или монометил-замещенного производного (в зависимости от числа атомов водорода в α -положении). Дальнейшее превращение в неополиол может быть осуществлено двумя способами: каталитическим гидрированием карбонильной группы или ее восстановлением формальдегидом в присутствии гидроксида щелочного металла, дающего затем соответствующий формиат. Наиболее широкое распространение в мировой практике получил второй способ, так называемая «формиатная схема». В этом случае обе стадии процесса (конденсация и восстановление) протекают в одном аппарате в мягких условиях. Сопряженный продукт реакции – формиат натрия – применяется в кожевенной промышленности, в качестве противогололедного реагента, противоморозной пластифицирующей добавки к бетону (объем импорта в России в 2014 г. составил 17,7 тыс. тонн при цене 350–700 долл. США за 1 т). Неополиолы после выделения из реакционной смеси очищают путем перекристаллизации или вакуумной ректификации. Выход составляет 80–85 % в расчете на исходный алифатический альдегид. Из альдегидов оксосинтеза по формиатной технологии получают одни из наиболее распространенных неополиолов – неопентилгликоль (2,2-диметил-1,3-пропандиол, НПГ), метриол (2-гидроксиметил-2-метил-1,3-пропандиол, ТМЭ), этриол (2-этил-2-гидроксиметил-1,3-пропандиол, ТМП). Самое широкое применение находит этриол (известно более 40 областей его использования). Производство этриола базируется на н-бутирале. Сырьем для синтеза неопентилгликоля служит региоизомерный изобутираль, метриол получают из пропаналя – продукта гидроформилирования этилена. Ценным побочным продуктом производства этриола является ди-триметилпропан (ди-ТМП), который представляет собой простой эфир – димер этриола. Применение ди-ТМП позволяет получать сложноэфирные смазочные

масла более высокой вязкости и с меньшей испаряемостью по сравнению с эфирами этриола. В настоящее время неопентилгликоль, метриол, этриол и ди-ТМП в нашей стране не производятся [14].



На 2010 г. производство этриола в мире составляло 215 тыс. т/год, неопентилгликоля – 220 тыс. т/год, метриола – 2–5 тыс. т/год, ди-ТМП – 3–4 тыс. т/год. Кислотные компоненты сложных эфиров – линейные и разветвленные одноосновные карбоновые кислоты – также могут быть получены из альдегидов C₃–C₅ окислением кислородом или воздухом при невысокой температуре. Таким способом по единой и сравнительно простой технологии синтезируют пропионовую, n- и изо-масляную, n-пентановую кислоты или смеси соответствующих изомерных кислот. На основе этих же альдегидов могут быть получены кислоты с удвоенным числом атомов углерода (C₆–C₁₀). Так, альдольной конденсацией с последующим избирательным гидрированием C=C-связей и окислением карбонильных групп получают 2-метилпентановую (C₆), 2-этилгексановую (C₈) и 2-пропилгептановую (C₁₀) кислоты. Очевидно, при развитии отечественного производства синтетических масел потребуются современные процессы нефтехимии, в частности, процессы оксосинтеза. Необходимые компоненты для сложноэфирных смазочных материалов – неополиолы (этриол, неопентилгликоль) и одноосновные жирные кислоты C₄–C₁₀ – наиболее рационально могут быть получены из альдегидов, образующихся в результате гидроформилирования олефинов C₂–C₄.

Сложные эфиры неополиолов получают этерификацией индивидуальными одноосновными жирными кислотами или их смесями с различным мольным соотношением. Варьирование спиртового и кислотного компонентов в разнообразных сочетаниях и применение смесей кислот на стадии этерификации позволяют получать широкий спектр базовых масел с различными вязкостными характеристиками и назначением. В последнее время получили распространение комплексные сложные эфиры, синтез которых заключается в добавлении в ходе этерификации небольшого количества двухосновных карбоновых кислот (адипиновой, себаценовой и др.), выполняющих роль сшивающих фрагментов между молекулами неополиолов. Такой способ позволяет плавно корректировать вязкостные свойства конечного продукта до требуемых показателей. Реакция этерификации является обратимой. Для смещения равновесия в сторону конечных продуктов выделяющуюся воду удаляют в виде газопаровой смеси или азеотропа с соответствующим растворителем (бензолом, толуолом, п-ксилолом и др.). Остаток неэтерифицированных гидроксильных групп в эфирах для смазочных масел недопустим, поэтому для полноты реакции обычно используют избыток карбоновой кислоты, которую удаляют отгонкой или отмывают водой в присутствии слабого основания. В зависимости от физических свойств и реакционной способности соединений температурный режим и другие условия этерификации подбирают индивидуально [15]. Этерификация может осуществляться термически при отсутствии катализаторов, но в этом случае для достижения технологически приемлемой скорости процесса требуется температура около 200–250°. В присутствии кислотных катализаторов (серной или фосфорной кислоты, арилсульфокилот, сульфокислотных катионитов) реакция протекает при температурах 120–180°. Однако для полной этерификации всех гидроксильных групп в неополиолах часто требуется повышение температуры до 180–220

°С. В настоящее время сложные эфиры неополиолов в России не выпускаются. Для производства популярных отечественных масел и смазок, включая масла специального назначения, используется импортная базовая основа. Зарубежная промышленная технология этерификации неополиолов включает следующие стадии: 1) реакция в присутствии сульфокислотного катализатора и избытка карбоновых кислот; 2) отгонка избытка кислот и нейтрализация смеси; 3) промывка от остатка катализатора; 4) осушка, фильтрация и/или вакуумная перегонка. Сложные эфиры неополиолов и жирных кислот являются основой наиболее качественных и востребованных смазочных материалов. Они значительно превосходят нефтяные масла по таким важнейшим показателям, как вязкостно-температурные и низкотемпературные свойства, испаряемость, смазочные характеристики, термическая стабильность. Эфиры неополиолов применяются в качестве базовых масел и гидравлических жидкостей в турбореактивных и газотурбинных двигателях и агрегатах, аэрокосмической промышленности, в составе универсальных и всесезонных моторных масел для наземной гражданской и военной техники. В области реактивной авиации они незаменимы, так как обладают малыми воспламеняемостью и летучестью в сочетании с низкой температурой застывания. Благодаря хорошей термической стабильности сложные эфиры неополиолов являются одним из основных классов химических соединений, применяемых в составе смазочных масел для теплонапряженных деталей машин. В автомобильной промышленности сложноэфирные масла на основе триола используются в качестве добавок к минеральным маслам и полиальфаолефинам как повышающие индекс вязкости и улучшающие низкотемпературные свойства моторных масел для бензиновых и дизельных двигателей. Они применяются также для производства трансмиссионных и осевых смазочных масел для легковых и грузовых автомобилей, масел для 2- и 4-тактных двигателей, высокотемпературных промышленных смазок, огнестойких гидравлических жидкостей и др. В смежных областях сложные эфиры триола используются в качестве пластификаторов каучуков, резин и других типов полимерных материалов. Интенсивно развивается область применения эфиров неополиолов с кислотами C_5-C_{10} в качестве масел для промышленных и бытовых компрессоров холодильных машин. Как рефрижераторные масла они обладают высокой растворимостью в хладагентах, очень хорошей термической и химической стабильностью в их присутствии, постоянной теплопроводностью, высокой низкотемпературной текучестью, длительным сроком службы и совместимостью с материалами уплотнений. В отличие от применявшихся ранее минеральных масел, алкилбензолов или полиальфаолефинов эфиры неополиолов хорошо совместимы с современными не содержащими хлора хладагентами на основе фторированных углеводородов. При этом сложные эфиры неопентилгликоля, например, 2-этилгексаноат, более предпочтительны по сравнению с аналогичными производными пентаэритрита. Подобного рода масло может быть полностью синтезировано на основе продуктов гидроформилирования пропилена без использования стороннего сырья. Важными особенностями сложных эфиров неополиолов являются их работоспособность при низких температурах, в том числе в условиях Арктики, а также биоразлагаемость, что отвечает требованиям «зеленой химии». В таблице 1 обобщены физико-химические свойства некоторых сложных эфиров неополиолов и карбоновых кислот, полученных из альдегидов C_3-C_5 – продуктов гидроформилирования олефинов C_2-C_4 .

Таблица 1.

Физико-химические показатели сложных эфиров неополиолов

Исходный неополиол	Индивидуальная кислота или их смеси	Кинематическая вязкость, мм ² /с		Температура вспышки, °С	Температура застывания, °С
		100°С	40°С		
Неопентилгли	2-этилгексановая	2,1-3,2	7,5-15,0	> 190	(-)70:(-)55

коль	2-пропилгептанова				
Этриол, метриол	Изобутановая, н-бутановая, н-пентановая, 2-этилгексановая, 2-пропилгептановая	2,2-5,4	8,0-34,4	190-280	(-)60:(-)48
Ди- триметилопро пан	н-Бутановая н-пентановая	5,0-5,2	28,0- 32,0	-	(-)60:(-)50
Неопентилглик оль Этриол, метриол	Синтетические жирные кислоты C ₉ -C ₁₂	2,5-4,7	8,4-21,2	210-260	(-)60 (-)33
Пентаэритрит	Изобутановая, н-бутановая, н-пентановая, 2-метилпентановая 2-этилгексановая, 2-пропилгептановая	3,3-7,8	15,3- 57,2	230-280	(-)60 (-)37

Хорошие температурные показатели (застывания и вспышки) в сочетании с широким диапазоном варьирования вязкостных характеристик делают этот класс соединений универсальным при использовании в качестве основы смазочных масел различного назначения и добавок к ним.

Отмечается, что сложные эфиры полиолов неопентановой кислоты, стабильные в химически агрессивных средах, используются при перекачивании жидкостей под высоким вакуумом [16]. Сложные эфиры неоспиртов различной атомности являются базовой жидкостью многих синтетических смазочных материалов, разработанных для жестких условий эксплуатации, включающих действие больших нагрузок и высоких-температур. Основным преимуществом сложных эфиров многоатомных спиртов, используемых в смазочных маслах, является их высокая термическая и термоокислительная стабильность, а также высокие значения вязкости. Наиболее перспективными являются смазочные материалы на основе пентаэритрита и триметилолпропана. В связи с разработкой синтетических высокотемпературных масел за последние годы возросла потребность в противоизносных и противозадирных присадок, работоспособных при высокой температуре. В жестких условиях работы смазочного материала, характерных для граничного режима трения, в масла обычно вводят химически активные соединения, механизм действия которых основан на химическом воздействии с металлическими рабочими поверхностями и образовании пленок, снимающих интенсивность их контакта.

Однако, химически активные присадки, улучшая смазочную способность масел, могут ухудшать другие эксплуатационные свойства, в частности, они могут вызывать коррозию металлов и усиливать осадкообразование при высокой температуре. В связи с этим возникает необходимость в замене таких присадок соединениями, не вступающими в химическую реакцию с поверхностью металла, но способными образовывать на металлической поверхности прочные адсорбционные пленки. Большой интерес для поиска таких присадок представляет класс сложных эфиров. Целесообразность создания противоизносных, противозадирных присадок на базе сложных эфиров определяется их высокой адсорбционной способностью в сочетании со стабильностью к термическому разложению и окислению при высокой температуре.

Химическая структура сложных эфиров в большой степени влияет на их смазочную способность. Смазочная способность сложных эфиров возрастает с увеличением числа сложно-эфирных и метиленовых групп и ростом молекулярной массы [7]. В связи с этим

представляется интересным и необходимым исследовать в качестве загущающего присадок и улучшающих смазочную способность высокотемпературных синтетических масел, низкомолекулярные полиэферы, в том числе эфиры оксипропилированных ТМЦГ и ТМЦП. Эфиры оксипропилированных неополиолов получены в 2-х этапах: на первом проведены оксипропилирование ТМЦГ и ТМЦП в автоклаве при температуре 150-160° С, в течение 5 часов, при соотношении спирт: окись пропилен 1:6 и 1:10, в присутствии катализатора едкого натрия в количестве 1% на взятую смесь реагирующих компонентов. Продукт оксипропилирования после обычной обработки подвергался вакуумной разгонке для выделения фракций. Простые эфиры оксипропилированных полиолов на втором этапе подвергнуты этерификации с монокарбоновыми кислотами по известной методике. Они представляют собой высоковязкие продукты с высокой температурой кипения. После отгонки избытка кислот, остаточные эфиры вакуумной перегонке не подвергались, из-за большой молекулярной массы. Для наиболее полного представления о процессе оксипропилирования полиолов следует изучить последовательность участия гидроксильных групп ТМЦГ и ТМЦП в реакции с окись пропиленом и структуру образующих аддуктов. Как известно, молекула ТМЦГ содержит два типа гидроксильных групп – одну вторичную и четыре первичных с полярным расположением последних в аксиальном и экваториальном положении относительно плоскости цикла.

Анализ спектров ЯМР C^{13} ТМЦГ и его аддуктов, полученных при мольном соотношении ТМЦ: ПО равном 1:6 и 1:10 соответственно показал, что первоначально присоединение ПО идет по метилольным группам, находящимся в экваториальном положении относительно плоскости цикла. В дальнейшем реакция протекает с участием «аксиальных» метилольных групп с последующим оксипропилированием вторичной гидроксильной группы молекулы ТМЦГ. С увеличением степени оксипропилирования (выше 1:6) наблюдается равномерное развитие цепи по всем концевым гидроксильным группам. Эти обстоятельства свидетельствуют о том, что аддукты ТМЦГ, ТМЦП и ПО с молекулярной массой 600 и выше представляют собой разветвление олигоэфиров, основой которых являются циклические неополиолы, все гидроксильные группы которых связаны с оксипропилированными блоками. Выход эфиров составляет 56–65% от теоретического. Все синтезированные эфиры оксипропилированных ТМЦГ и ТМЦП являются высокомолекулярными соединениями и имеют высокие значения показателя преломления. Плотность полиэфиров при 20°С выше 1.

Вязкостно-температурные и термоокислительные свойства этих эфиров: имеют сравнительно низкую температуру застывания (минус 20 ÷ минус 40°С), небольшую вязкость при 100°С (28,06–33,72 мм²/с), высокие индексы вязкости (135-140 ед.) доказывают, что они относительно низкомолекулярны.

Таким образом, эфиры неоспиртов действительно являются очень перспективными синтетическими компонентами, позволяющими в комплексе с различными присадками, использовать их в самых разных сферах деятельности: в качестве моторных масел, масел для автомобильных двигателей, для авиадвигателей и др. и именно поэтому в мире столько компаний, занимающихся производством сложных эфиров неополиолов. Например, «ThyssenKruppIndustrialSolutions» и «OXEA» в Германии, «FACI» в Италии, «JohnsonMatthey» в Великобритании, «Clariant» в Швейцарии и ещё множество других..

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Александров А.Ю., Красных Е.А., Леванова С.В. Разработка технологии производства пластификатора на основе триметилпропана // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14, № 1. с. 66-74
2. Леванова С.В., Красных Е.Л., Моисеева С.В. Научные и технологические особенности синтеза новых сложноэфирных пластификаторов на основе возобновляемого сырья // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 6. с. 69-75

3. Мамедъяров М.А., Гурбанов Г.Н., Кулизаде Ф.А. Новые смазочные композиции на базе эфиров C₅-C₆ алициклических неополиолов. // Доклады Академии Наук Азербайджана. 2012. № 4. с. 27-33
4. Мамедъяров М.А., Гурбанов Г.Н. Синтез сложных эфиров оксипропилированных циклических неоспиртов и исследование их в качестве присадок к перспективным смазочным маслам // Известия Бакинского Университета, 2005, № 4, с. 45-51
5. Красных Е.Л., Александров А.Ю., Соколова А.А. Характеристики удерживания и энтальпии сорбции из газовой фазы сложных эфиров триметилпропана и кислот C₂-C₅ на неподвижной фазе DB // Журнал физической химии. 2017. Т.91. №2. с.372-376
6. Александров А.Ю., Красных Е.Л., Леванова С.В. Влияние состава на реологические свойства поливинилхлоридных паст // Клеи. Герметики. Технологии. 2016. № 12. С. 6-10
7. Глазко, И.Л., Лукина, О.Д., Красных Е.Л., Александров, А.Ю. Исследование кинетики реакции этерификации триметилпропана уксусной кислотой // VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». Тверь, Тверской государственный университет. 2018. С. 101
8. Aleksandrov, A.Yu., Sokolov, A.B. Processing of production wastes of inoleumin PVC granules // XV-th International scientific conference «High Tech in Chemical Engineering. 2014. Zvenigorod. 22-26 september 2014. p. 306
9. Aleksandrov, A.Yu., Krasnykh, E.L., Druzhinina, Y.A., Levanova S.V. New non phalate Plasticizers esters of polyatomic alcohols // Abstracts of XVI International Scientific Conference «High Tech in Chemical Engineering-2016» .М :МИТХТ.-2016. С 21
10. Aleksandrov A.Yu., Krasnykh E.L., Druginina Y.A. Saturated vapor pressures and vaporization enthalpies of trimethylolpropane esters. // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). Novosibirsk. 2017. p.99
11. Александров А.Ю., Соколова А.А., Красных Е.Л., Леванова С.В. Идентификация сложных эфиров карбоновых кислот различного строения методом хроматомасс-спектрометрии // V Международная конференция школа по химической технологии ХТ -16.- Волгоград. 20 мая 2016. с. 343-344
12. Алиева С.Г., Гулиева Э.М., Гурбанов Г.Н. Синтез циклических неополиоловых эфиров и их применение в дизельном топливе в качестве антиокислительных добавок // Технологии нефти и газа. 2018. № 1. с. 13-15
13. Марочкин Д.В., Носков Ю.Г., Крон Т.Е. Продукты оксосинтеза в производстве сложноэфирных смазочных масел // Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть». 2016. Т. 4, № 45. С. 74-81
14. Тонконогов, Б.П., Попова К.А., Хурумова А.Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники. // Труды института РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2015. Т. 1. № 278. С. 109–120.
15. Мамарасулова З.В. Разработка технологических основ процесса термической этерификации неопентилполиолов и оптимизация структуры сложных эфиров как базовых авиационных масел: дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург. 2012. с. 194
16. Беляева, Е.Ю., Тархов Л.Г., Чекрышкин Ю.С. Этриол: изучение отдельных стадий конденсации n-масляного альдегида с формальдегидом // Хим. пром. 2013.- Т. 82, № 7. С. 329–333.

REFERENCES

1. Aleksandrov A.YU., Krasnyh E.A., Levanova S.V. Razrabotka tekhnologii proizvodstva plastifikatora na osnove trimetilolpropana // Tonkie himicheskie tekhnologii. 2019. Т. 14, № 1. с. 66-74
2. Levanova S.V., Krasnyh E.L., Moiseeva S.V. Nauchnye i tekhnologicheskie osobennosti sinteza novykh slozhnoefirnykh plastifikatorov na osnove vozobnovlyаемого syr'ya // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenij. Himiya i himicheskaya tekhnologiya. 2021. Т. 64. № 6. с. 69-75
3. Mamed"yarov M.A., Gurbanov G.N., Kulizade F.A. Novye smazochnye kompozicii na baze efirov S5-S6 aliciklicheskih neopoliolov. // Doklady Akademii Nauk Azerbajdzhana. 2012. № 4. с. 27-33

4. Mamed'yarov M.A., Gurbanov G.N. Sintez slozhnyh efirov oksipropilirovannyh ciklicheskih neospirtov i issledovanie ih v kachestve prisadok k perspektivnym smazochnym maslam // Izvestiya Bakinskogo Universiteta, 2005, № 4, s. 45-51
5. Krasnyh E.L., Aleksandrov A.YU., Sokolova A.A. Harakteristiki uderzhivaniya i ental'pii sorbcii iz gazovoj fazy slozhnyh efirov trimetilolpropana i kislot S2-S5 na nepodvizhnoj faze DB // ZHurnal fizicheskoy himii. 2017. T.91. No2. s.372-376
6. Aleksandrov A.YU., Krasnyh E.L., Levanova S.V. Vliyanie sostava na reologicheskie svoystva polivinilhlordnyh past // Klei. Germetiki. Tekhnologii. 2016. № 12. S. 6-10
7. Glazko, I.L., Lukina, O.D., Krasnyh E.L., Aleksandrov, A.YU. Issledovanie kinetiki reakcii eterifikacii trimetilolpropana uksusnoj kislotoj // VIII Mezhdunarodnaya nauchnaya konferenciya «Himicheskaya termodinamika i kinetika». Tver', Tverskoj gosudarstvennyj universitet. 2018. S. 101
8. Aleksandrov, A.Yu., Sokolov, A.B. Processing of production wastes of olefin PVC granules // XV-th International scientific conference «High Tech in Chemical Engineering. 2014. Zvenigorod. 22-26 september 2014. p. 306
9. Aleksandrov, A.Yu., Krasnykh, E.L., Druzhinina, Y.A., Levanova S.V. New non phalate Plasticizers esters of polyatomic alcohols // Abstracts of XVI International Scientific Conference «High Tech in Chemical Engineering-2016». M.: MITHT.-2016. S. 21
10. Aleksandrov A.Yu., Krasnykh E.L., Druginina Y.A. Saturated vapor pressures and vaporization enthalpies of trimethylolpropane esters. // XXI International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2017). Novosibirsk. 2017. p.99
11. Aleksandrov A.YU., Sokolova A.A., Krasnyh E.L., Levanova S.V. Identifikaciya slozhnyh efirov karbonovyh kislot razlichnogo stroeniya metodom hromatomass-spektrometrii // V Mezhdunarodnaya konferenciya shkola po himicheskoy tekhnologii HT -16.- Volgograd. 20 maya 2016. s. 343-344
12. Alieva S.G., Gulieva E.M., Gurbanov G.N. Sintez ciklicheskih neopoliolovyh efirov i ih primenenie v dizel'nom toplive v kachestve antiokislitel'nyh dobavok // Tekhnologii nefi i gaza. 2018. № 1. s. 13-15
13. Marochkin D.V., Noskov YU.G., Kron T.E. Produkty oksosinteza v proizvodstve slozhnoefirnyh smazochnyh masel // Nauchno-tekhnicheskij vestnik OAO «NK Rosneft'». 2016. T. 4, № 45. S. 74-81
14. Tonkonogov, B.P., Popova K.A., Hurumova A.F. Perspektivy primeneniya slozhnyh efirov otechestvennogo proizvodstva v kachestve osnov masel dlya aviacionnoj tekhniki. // Trudy instituta RGU nefi i gaza imeni I.M. Gubkina. 2015. T. 1. № 278. S. 109–120.
15. Mamarasulova Z.V. Razrabotka tekhnologicheskikh osnov processa termicheskoy eterifikacii neopentilpoliolov i optimizaciya struktury slozhnyh efirov kak bazovyh aviacionnyh masel: dis. ... kand. tekhn. nauk. Sankt-Peterburg. 2012. s. 194
16. Belyaeva, E.YU., Tarhov L.G., ChEkryshkin YU.S. Etriol: izuchenie otdel'nyh stadij kondensacii n-maslyanogo al'degida s formal'degidom // Him. prom. 2013.- T. 82, № 7. С. 329–333.

Информация об авторе

Г.Н. Гурбанов – доктор химических наук, доцент лаборатории «Синтетические смазочные масла» Института нефтехимических процессов НАНА.

Information about the authors

H.N. Qurbanov – Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor laboratory "Synthetic lubricating oils" Institute of Petrochemical Processes ANAS.

Фидан Сахиб гызы Гурбанова¹, Эльмира Ислам гызы Сулейманова²

¹Институт нефтехимических процессов Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку, *fidanquranzadeh@mail.ru*.

² Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, *suleymanova1944@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Гурбанова Фидан Сахиб гызы, *fidanquranzadeh@mail.ru*.

МЕТОД ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

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

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

Fidan S. gizi Qurbanova¹, El'mira I. gizi Suleymanova²

¹Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan, *fidanqurbanzadeh@mail.ru*

² Azerbaijan state university oil and industry, Baku, Azerbaijan, *suleymanova1944@mail.ru*.

Corresponding author: Qurbanova Fidan Sahib gizi
fidanqurbanzadeh@mail.ru

EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRY METHOD FOR THE DETERMINATION OF METAL IONS

Abstract. This article presents the results of research in the field of application of the method of extractive spectrophotometry for the determination of ions of a number of metals. The main extractants used in this method are shown, as well as the factors influencing the sensitivity and selectivity of the method.

Keywords: metal ions, spectrophotometry, extraction, extraction reagents, limit of detection, method reproducibility

Метод экстрактивной спектрофотометрии является одним из ведущих методов для определения ионов целого ряда металлов. В этой статье показаны результаты исследований, осуществленные в этой области в течение последних лет.

В работе [1] разработан экстракционный спектрофотометрический метод микроопределения молибдена. При комнатной температуре Мо (VI) восстанавливали до Мо (V) в 2 М H₂SO₄ с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Мо (V) образует комплекс желтого цвета (1: 2) с 6-хлор-3-гидрокси-2- (3-гидроксифенил) -4-оксо-4Н-1-бензопираном (СННВ). Комплекс количественно экстрагировали толуолом и абсорбировали максимум при длине волны 404 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 2,31 мкг Мо/мл с молярной поглощающей способностью и чувствительностью Санделла 5,62 · 10⁴ л/ моль см⁻¹ и 0,0016 мкг Мо · см⁻², соответственно. Относительное стандартное отклонение составляло 0,0025 (в единицах поглощения) для 10 повторных

определений 1 мкг Мо/мл. Метод был свободен от вмешательства большого количества аналитически важных элементов.

Описан экстракционный спектрофотометрический метод определения микрограмм урана в миллиграммах тория [2]. Метод включает экстракцию урана оксином в присутствии ЭДТА с последующим его спектрофотометрическим определением с помощью дибензоилметана (ДБМ). Было исследовано влияние оксина на спектрофотометрическое определение урана с помощью ДБМ, и установлены условия для достижения максимального поглощения комплекса даже в присутствии оксина.

В работе [3] определение урана (VI) проводилось экстракционно-спектрофотометрическими методами, основанными на использовании растворенного в изобутилметилкетоне трибутилфосфата и оксида триоктилфосфина в бензоле. Арсеназо (III) используется в качестве металлохромного реагента в среде, забуференной монохлоруксусной кислотой и монохлорацетатом натрия. Влияние многих катионов и анионов на процедуры было исследовано, в том числе устранено серьезное вмешательство, вызванное плутонием. Применимость разработанных методов была продемонстрирована сравнительным анализом ряда международных стандартов вторичной урановой руды и некоторых других низкосодержащих урановых руд, которые были проанализированы независимыми химическими методами. Процедура триоктилфосфиноксид-бензол-арсеназо III, которая, как было показано, значительно превосходит другие методы, позволяет прямое определение урана (VI) в присутствии плутония, когда отношение урана к плутонию больше 0,2 %. Этот метод также был признан подходящим для определения урана в монацитовых песках, концентратах редкоземельных элементов, цирконийсодержащих материалах и растворах фосфорной кислоты, которые используются для выщелачивания низкосортных урановых руд.

Разработан спектрофотометрический метод определения Fe (III) с использованием 2-гидрокси-1-нафталинкарбоксамиддегидфенилгидразона в качестве экстрактивного реагента [4]. Реагент образует окрашенный комплекс, который был количественно экстрагирован в этилацетат при pH 6. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне от 1 до 7 ppm. Молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла составляли $0,31 \times 10^4$ мкл/моль см⁻¹ и 0,13 мкг см⁻² соответственно. Предлагаемый метод очень чувствителен и селективен. Метод успешно применялся к синтетическим и коммерческим образцам.

Разработан высокочувствительный и селективный спектрофотометрический метод определения палладия в нейтральной среде с использованием тиосалициловой кислоты в качестве лиганда [5]. Полученный таким образом комплекс окрашенного металла можно количественно экстрагировать в хлороформ в присутствии гексиламина. В методе отсутствует влияние большого количества ионов металлов, в том числе платиновых металлов. Отношение металла к лиганду в экстрагированных частицах составляет 1:2. Стандартное отклонение составляет $\pm 0,002$.

2-[(E)-N-(2-{[2-(E)-[(2-гидроксифенил)метилен]амино]фенил}(метил)амино}фенил)карбоксамидоил]фенол (ННМСР) был синтезирован и использован для разработки экстрактивного спектрофотометрического метода определения Pd (II). Реагент образует комплекс с Pd (II) и может быть количественно экстрагирован в хлороформе при pH = 9,0. Экстрагированные частицы показали максимум поглощения при 560 нм с молярной поглощающей способностью $0,47 \times 10^4$ л/моль см⁻¹. Систематическое исследование экстракции проводилось путем изменения таких параметров, как pH, концентрация реагента и время уравнивания. Метод успешно применяется для определения палладия в синтетических смесях и реальных образцах, таких как катализатор [6].

Предложен точный, чувствительный, быстрый и селективный метод для экстракционного спектрофотометрического определения палладия (II) использование параметилфенилтиомочевина (PMPT) в качестве экстрагента [7]. Палладий (II) образует комплекс желтого цвета с PMPT, который показывает максимум поглощения при 300 нм. Цветные комплексы подчиняются закону Бера до 7,0 мкг/мл палладия. Молярная

поглощающая способность и чувствительность Санделла оказались равными $8,486 \times 10^3$ л/моль см^{-1} и $0,0125$ мкг см^{-2} соответственно. Оптимальные условия для извлечения и определения палладия были установлены путем мониторинга различных экспериментальных параметров. Точность метода была оценена и относительное стандартное отклонение оказалось менее 0,53%. Предлагаемый метод не подвержен влиянию большого количества посторонних ионов и успешно применен для определения палладия.

Описан простой экспресс-спектрофотометрический метод определения ионов палладия (II) с использованием нового аналитического реактива. Взаимодействие ионов Pd (II) с реагентом класса азолидонов 4-(N'-(4-имино-2-оксотиазолидин-5-илиден)гидразино)бензойной кислотой в водной среде приводит к образованию комплекса. Комплекс Pd (II) -p-ITYBA показывает максимальное поглощение при длине волны 450 нм. Молярная поглощающая способность составляет $4,30 \times 10^3$ л/моль $\cdot \text{см}^{-1}$. Оптимальный pH для комплексообразования - 7,0. Разработанный метод имеет широкий диапазон линейности 0,64–10,64 мкг/мл для Pd (II). Предел обнаружения - 0,23 мкг/мл. Было обнаружено, что Co (II), Ni (II), Zn (II), Fe (III), Cu (II), Al (III) и многие анионы не мешают определению Pd (II). Предложенный метод апробирован при анализе модельных растворов и успешно применен для определения палладия в катализаторе [8].

Простой, быстрый и чувствительный спектрофотометрический метод был разработан для определения Cu (II) с использованием N-(о-метоксибензальдегид)2-аминофенола (NOMBAP) в качестве аналитического реагента. NOMBAP был синтезирован и охарактеризован элементным и спектральным анализом. NOMBAP извлекает Cu (II) количественно (99,78%) в хлороформе из водного раствора с диапазоном pH 5,7-6,8 [9]. Экстракт хлороформа показывает интенсивный пик при 440 нм (λ_{max}). Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций Cu (II) 0,1-4,0 мкг/мл. Чувствительность Санделла и молярная поглощающая способность для системы Cu-NOMBAP составляет $0,00246$ мкг $\cdot \text{см}^{-2}$ и 25739 л/моль $\cdot \text{см}^{-1}$, соответственно. Состав извлеченных комплексов находится в соотношении 1:2 (Cu:NOMBAP) по непрерывной вариации Йова и мольному соотношению. Предложенный метод успешно применен для определения Cu (II) в сплавах и фармацевтических образцах.

Простой, чувствительный и селективный экстракционный спектрофотометрический метод был разработан для определения меди (II) в различных образцах воды и сплавов с использованием недавно синтезированного реагента, 3-метокси-4-гидроксибензальдегид-4-бромфенилгидразона (3,4-МНВВРН) [10]. Медь (II) образует комплекс оранжевого цвета с (3,4-МНВВРН) в среде ацетатного буфера (pH 4), что увеличивает чувствительность, и комплекс экстрагируется хлороформом. В оптимальных условиях максимальное поглощение хлороформного экстракта было измерено при 462 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне от 0,20 до 4,0 мг/мл меди. Молярная поглощающая способность и чувствительность по Санделлу комплекса составляли $2,0520 \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ см^{-1} и $0,2540$ мг см^{-2} , соответственно. Предел обнаружения составил 0,0270 мг/мл. Детальное изучение различных мешающих ионов сделало метод более чувствительным. Метод успешно применен для определения Cu (II) в воде и образцах сплавов. Эффективность настоящего метода оценивалась с помощью критерия Стьюдента «t» и критерия коэффициента дисперсии «f», которые указывают на значимость настоящего метода по сравнению с описанными методами.

Сообщается [11], что 3-Гидрокси-2-(4-метоксифенил)-6-метил-4H-хромен-4-он (HL) ведет себя как чувствительный спектрофотометрический реагент для молибдена (VI). Ион металла образует желтый комплекс с реагентом в среде уксусной кислоты. Комплекс экстрагировался 1,2-дихлорэтаном, и значения поглощения оставались неизменными в течение более одной недели. Спектральные данные показали образование частиц в соотношении 1:2 со значением λ_{max} при 411 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 0–2,3 ppm. Рассчитанные молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла составили $5,61 \times 10^4$ дм 3 /моль см^{-1} и $0,0017$ мкг Мо см^{-2} соответственно на 411 нм. Изучено влияние 41 катиона и 28 анионов и

комплексообразователей. Из них только Sn (II), Se (IV), цитрат, оксалат, дигидрогенэтилендиаминтетраацетат натрия и перекись водорода оказали серьезное влияние. Для десяти повторных определений 1 мкг Мо/ см⁻³ стандартное отклонение составило 0,008 при относительной средней ошибке ± 0,09%. Метод простой, выборочный, точный и быстрый. Он успешно применяется для определения молибдена в сталях, пробах воды и дымовой пыли.

Высокочувствительный экстракционный спектрофотометрический метод был разработан для определения меди (II) с использованием 2-ацетилпиридин-4-фенил-3-тиосемикарбазона (АРРТ) в качестве аналитического реагента [12]. АРРТ образует красновато-коричневый комплекс меди (II) в диапазоне pH 3,0-5,5, и комплекс экстрагировали в н-бутанол. Комплекс Cu (II) -АРРТ показывает максимум оптической плотности при 440 нм, молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла $2,16 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ и $2,94 \times 10^{-3}$ мкг см⁻², соответственно. Система подчиняется закону Бера в диапазоне 0,2-5,0 мг/л. Коэффициент регрессии прямой линии закона Бера составляет 0,338, а коэффициент корреляции 0,96. Предел обнаружения метода 0,0065 мкг/мл. Большинство ионов металлов, обычно связанных с медью, не мешают. Метод был проверен путем определения относительного стандартного отклонения. Разработанный метод был успешно применен для определения меди (II) в листовых овощах и фармацевтических образцах.

В работе [13] был разработан простой, быстрый и чувствительный спектрофотометрический метод определения Cu (II) с использованием 2-(5-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинкарботиоамида в качестве аналитического реагента. 2-(5-бром-2)-оксоиндолин-3-илиден)гидразин карботиоамид был синтезирован и охарактеризован элементным и спектральным анализами. Этот реагент извлекает Cu (II) количественно (99,92%) в н-амиловый спирт из водного раствора с диапазоном pH 4,0-6,0 и в присутствии 3 см³ фосфатного буфера (pH 5,0). Экстракт н-амилового спирта показывает интенсивный пик при 510 нм (λ max). Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций Cu (II) 1,0-8,0 мкг/см³. Чувствительность Санделла и молярная поглощающая способность для Cu-2-(5-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинкарботиоамидной системы составляет 25,0 нг · см⁻² и 2538 л/моль см⁻¹ соответственно. Состав экстрагированных частиц составляет 1: 2 и был определен для комплекса [Cu: 2-(5-бром-2-оксоиндолин-3-илиден)гидразинкарботиоамид] методом непрерывных вариаций и мольного отношения Джоба.

Простой, селективный и быстрый экстракционный спектрофотометрический метод был разработан для экстракции и определения Cu (II) 4-(4'-нитробензилиденимино)-3-метил-5-меркапто-1,2,4-триазолом (NBIMMT) [14]. Реагент (NBIMMT) мгновенно образует устойчивый комплекс оранжево-красного цвета с Cu (II) при комнатной температуре и количественно экстрагируется хлороформом при pH 6,2. Экстрагированные частицы демонстрируют максимум поглощения при 470 нм по сравнению с холостым реагентом. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций от 4,75 до 16,13 частей на миллион Cu (II), и оптимальный диапазон концентраций, полученный из графика Рингбома, составлял от 5 до 17,5 частей на миллион. Молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла для Cu(II)-NBIMMT в хлороформе составляла $2,825 \times 10^3$ л/моль см⁻¹ и $0,0224$ мкг/см², соответственно. Оптимальные условия экстракции были оценены путем изучения различных параметров, таких как влияние pH, концентрации реагентов, растворителей, времени встряхивания и посторонних ионов. Использование маскирующих веществ повышает избирательность метода. Состав экстрагированных частиц был определен методом Джоба, методом мольного отношения и подтвержден графиком логарифмического анализа. Соотношение Cu(II): NBIMMT составило 1: 2. Предложенный метод успешно применен для определения Cu (II) в синтетических смесях, фармацевтических образцах и сплавах.

Используя аналитический реагент N-(о-метоксибензальдегид) 2-аминофенол (НОМБАП) точный, чувствительный и экспресс-спектрофотометрический метод был разработан для определения Mn (II). NOMBAP был синтезирован и охарактеризован

элементным анализом [15]. NOMBAP извлекает Mn (II) количественно (99,45%) в н-бутиловый спирт из водного раствора с диапазоном pH 9,4 - 10,7. Интенсивный пик при 480 нм (λ макс.) наблюдали в экстракте н-бутилового спирта. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 0,5–9,0 мкг/мл для Mn (II). А молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла к системе Mn-NOMBAP составляет 62381,9 л/моль см⁻¹ и 0,0082 мкг см⁻² соответственно. Метод непрерывной вариации и молярного отношения Иова подтверждает, что экстрагированный (Mn: NOMBAP) комплекс имеет состав 1: 2. В среднем из 10 определений 5 мкг Mn (II) в 10 см³ растворах составляла 4,999 мкг, что варьировалось от 4,995 до 5,003 при 95%. Предел достоверности и стандартное отклонение составляет \pm 0,006. Предложенный метод был удовлетворительным для определения марганца в пробах руды и сплавов.

Тиобензоилацетон в бензоле используется для экстракции и спектрофотометрического определения кобальта при pH 8,4-9,1. Оранжево-желтый комплекс измеряется при 460 нм. Система соответствует закону Бера в диапазоне 0,20–4,58 мкг/мл экстракта. Цвет комплекса стабилен не менее 144 часов. Кобальт (II) количественно экстрагируется и определяется в присутствии 200:1 (массовое соотношение) различных ионов. Метод делается селективным за счет использования обычных связывающих агентов, таких как тиомочевина или фторид, или путем селективной экстракции мезитилоксидом, трибутилфосфатом и ацетилацетоном. Можно определить кобальт в присутствии никеля одновременной спектрофотометрией. Метод быстрый, простой, избирательный и чувствительный [16].

В работе [17] гидрокси-2-(4'-метоксифенил)-4-оксо-4Н-1-бензопиран (НМРВ) образует комплекс желтого цвета (1:3) с ниобием (V), который экстрагируется дихлорметаном из 1,04-4,40 л/моль раствора HClO₄, показывающий максимум поглощения при 398-412 нм (кривая на рисунке А: 1,0 мкг Nb/мл по сравнению с контрольным образцом; кривая В: без значения по сравнению с DCM) с диапазоном закона Бера 0-1,3 мкг Nb/мл¹, молярная поглощающая способность $3,764 \cdot 10^4$ л/моль см⁻¹ и предел обнаружения 0,036 мкг/мл. Результаты хорошо воспроизводимы со стандартным отклонением \pm 0,0037. Уравнение линейной регрессии $Y = 0,399X + 0,006$, а коэффициент корреляции $r = 1,0004$. Метод свободен от вмешательства большого количества аналитически важных элементов. Предлагаемый метод удовлетворительно справляется с анализом нескольких образцов различной сложности в диапазоне концентраций ниобия 0-1,3 мкг Nb/мл, с молярной поглощающей способностью и чувствительностью Санделла $3,764 \cdot 10^4$ л /моль см⁻¹ и 0,0025 мкг Nb/см², соответственно, при 405 нм. Уравнение линейной регрессии метода $Y = 0,399X + 0,006$, а коэффициент корреляции $r = 1,0004$. Метод обладает высокой воспроизводимостью со стандартным отклонением \pm 0,0037 и пределом обнаружения 0,036 мкг/мл.

Окрашенный комплекс ниобия (V) с 3-гидрокси-2- (2-тиенил) -4Н-хромен-4-оном (НТС) образуется в среде хлорной кислоты (4 моль/л); он довольно стабилен и экстрагируется дихлорметаном. Закон Бера соблюдается в диапазоне 0,0–1,9 мкг Nb (V)/мл. Молярная поглощающая способность при $\lambda_{max} = 420$ нм составляет $5,0357 \cdot 10^4$ л/моль · см⁻¹. Используя метод Джоба и метод мольного соотношения, было установлено, что соотношение металла к лиганду (Nb:НТС) в экстрагированных частицах составляет 1:2. Описано влияние анионов и посторонних металлов [18].

1-(2-Метоксифениламин)-3-метоксипропантиол-2 (МРАМРТ) предлагается в качестве аналитического реагента для экстрактивного спектрофотометрического определения меди (II) [19]. МРАМРТ образует комплекс синего цвета с медью (II) в диапазоне pH 5,4-6,8. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций до 16 мкг/мл. Желтоватый комплекс Cu(II)-МРАМРТ показывает максимальное поглощение при 605 нм, с молярной поглощающей способностью $4,32 \times 10^4$ дм³/моль см⁻¹, а чувствительность комплекса Санделла, полученная из данных Бера, составляет 1,48 нг см⁻². Состав комплекса Cu (II) –МРАМРТ составляет 1:2 (М/л). Изучено влияние различных катионов и анионов в методе. Таким образом, этот метод

можно использовать для определения следовых количеств меди (II) в фармацевтических, пищевых и растительных образцах.

Для экстракции и спектрофотометрического определения никеля предлагается новый аналитический реагент - 4-метил-2,3-пентандиондиоксим (H_2MPDDO) [20]. H_2MPDDO реагирует с никелем (II) с образованием желтого комплекса, который можно количественно экстрагировать в хлороформ при pH 9,0. Органический экстракт показывает максимальное поглощение при 370 нм, при этом поглощение, обусловленное аналогичным образом приготовленным холостым реагентом, незначительно. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций никеля (II) 0,5-10 мкг/мл. Молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла для комплекса Ni (II) - (H_2MPDDO) составляют $3,039 \times 10^3$ л/моль см⁻¹ и 0,0192 мкг/мл см⁻², соответственно. Обнаружено, что стехиометрия экстрагированных веществ составляет 1:2 (M:L). Предлагаемый метод является быстрым, чувствительным, воспроизводимым и точным.

Предлагается новый аналитический реагент 4-метил-2,3-пентандион диоксим (H_2MPDDO) для экстракции и спектрофотометрического определения Fe (III) [21]. Реагент H_2MPDDO реагирует с железом с образованием желтого комплекса, который может быть количественно экстрагирован дихлорметаном при pH 2,0. Органический экстракт показывает максимальное поглощение при 235 нм, при этом поглощение, обусловленное аналогичным образом приготовленным холостым реагентом, незначительно. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций Fe (III) 1-10 мкг/мл. Молярная поглощающая способность и чувствительность по Санделлу комплекса Fe (III)- H_2MPDDO составляют $3,03 \times 10^3$ л/моль см⁻¹ и 0,019 мкг/мл см⁻² соответственно. Предлагаемый метод является быстрым, чувствительным, воспроизводимым, точным и успешно применяется для определения и разделения железа (III) в синтетических смесях. Он также представляет собой относительно недорогую альтернативу более дорогим инструментальным методам, таким как атомно-абсорбционный спектрофотометр.

Новый тиосемикарбазон, бензилдитиосемикарбазон (BDTSC), предлагается в качестве чувствительного и селективного аналитического реагента для экстрактивного спектрофотометрического определения Cd (II) [22]. BDTSC реагирует с кадмием (II) с образованием комплекса желтого цвета в буфере хлорид аммония-гидроксид аммония с pH 10,5, который легко экстрагируется изоамиловым спиртом с составом 1:1, имеющим максимальное поглощение при длине волны 360 нм. Молярная поглощающая способность и чувствительность Санделла составляют $0,196 \times 10^4$ дм³/моль см⁻¹ и $0,008$ мкг/см⁻² Cd (II), соответственно. Константа нестабильности метода была рассчитана методом Асмуса как $5,05 \cdot 10^{-5}$ (что находится в хорошем соответствии со значением, полученным методом Эдмондса и Бирнбаума) при комнатной температуре. Также было изучено мешающее действие различных катионов и анионов. Этот метод успешно применялся для определения Cd (II) в нескольких стандартных образцах, а также в лекарственных листьях и листовых овощах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Dass R., Kappor J., Gambhir S. Extractive Spectrophotometric Method for Determination of Molybdenum in Steels and Environmental Samples // Journal of Chemistry. 2013. N 2. Pp. 137-142
2. Mokherjee A., Rege S. Extractive spectrophotometric method for the determination of microgram amounts of uranium in a milligram amounts of thorium // Journal of Inorganic, Organic, Physical and Analytical Chemistry. 1982. Vol. 17, N 20. Pp. 7-11
3. Perez-Bustamante J.A., Delgado F. The extraction and spectrophotometric determination of hexavalent uranium with arsenazo III in aqueous-organic media // Analyst. 1971. Vol. 96, N 1143. Pp. 407-422
4. Sonawane R., Lokhande R., Chayan U. Development of Method for Extractive Spectrophotometric Determination of Cu(II) with 2-Hydroxy-1-Naphthalene Carboxaldehyde

Phenyl Hydrazone as an Analytical Reagent // International Letters of Chemistry Physics and Astronomy. 2013. Vol. 14, N 1. Pp. 1-6

5. Chhakkar A., Kakkar L. Extractive-spectrophotometric method for the determination of palladium using thiosalicylic acid and hexylamine // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1993. Vol. 347. Pp. 483-485

6. Sathe G., Vaidya V., Deshmukh R. Extractive spectrophotometric determination of palladium (ii) using novel salen ligand // International Journal of Advanced Research. 2015. Vol. 4, N 5. Pp. 40-42

7. Shashikant R., Bhumkar D., Haribhau R. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Palladium(II) Using PMethylphenyl Thiourea as a Complexing Agent // Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering. 2013. Vol. 10, N 19. Pp. 491-497

8. Tymoshuk O., Fedyshyn O.S., Oleksiv L.V. Spectrophotometric Determination of Palladium(II) Ions Using a New Reagent: 4-(*N'*-(4-Imino-2-oxo-thiazolidine-5-ylidene)-hydrazino)-benzoic acid (p-ITYBA) // Journal of Chemistry. 2013. N 3. – Pp. 447-449

9. Makhvani R., Barhate D. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) with [N-(O-methoxy benzaldehyde)- 2-fminophenol // International Journal of Chemical Sciences. 2013. Vol. 11, N 1. Pp. 605-613

10. Rekha D., Suvadhan K., Suresh K. Extractive spectrophotometric determination of copper(II) in water and alloy samples with 3-methoxy-4-hydroxy benzaldehyde-4-bromophenyl hydrazone (3,4-MHBBPH) // Journal of the Serbian Chemical Society. 2007. Vol. 72, N 3. Pp. 234-239

11. Rameshwar D., Jaswant M. An Extractive Spectrophotometric Method of Determination of Molybdenum(VI) Using 3-Hydroxy-2-(4-methoxyphenyl)-6-methyl-4*H*-chromen-4-one // Bulletin of Chemical Society of Japan. 1994. Vol. 67, N 4. Pp. 999-1001

12. Nagarjuna R., Vasudeva R. Development of an Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Copper(II) in Leafy Vegetable and Pharmaceutical Samples Using 2-acetylpyridine 4-phenyl -3-thiosemicarbazone (APPT) // CNCS Mekelle University. 2012. Vol. 4, N 2. Pp. 70-83

13. Umesh P., Vasant M., Barhate D. Extractive spectrophotometric determination of copper (II) using 2-(5-bromo-2-oxoindolin-3-ylidene)hydrazine carbothiamide as analytical reagent // European Journal of Biomedical and Pharmaceutical Sciences. 2016. Vol. 3, N 4. Pp. 392-396

14. Shaikh A., Barache U., Anuse M. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1,2,4-triazole, A new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper (II) in pharmaceutical and alloy samples // South African Journal of Chemistry. 2016. Vol. 69. –p., 3425-3434

15. Makhijani R., Sidhu A. Development of Extractive Spectrophotometric Determination of Manganese (II) Using [N-(O-MethoxyBenzaldehyde)-2-Aminophenol] (NOMBAP) as an Analytical Reagent // Journal of Scientific Research. 2021. Vol. 65, N 2. Pp. 76-81

16. Murti N.V., Khopkar S.M. Extraction and spectrophotometric determination of cobalt(II) with thiobenzoylacetone and simultaneous determination of cobalt and nickel // Talanta. 1976. Vol. 23, N 3. Pp. 246-248

17. Agnihotri N. Extractive Spectrophotometric Determination of Niobium (V) Using 3-Hydroxy-2-(4'-Methoxyphenyl)-4-Oxo-4*H*-1-Benzopyran as a Complexing Agent // Open Analytical Chemistry Journal. 2012. Vol. 6, N 1. Pp. 39-44

18. Chhakkar A., Kakkar L. Extractive spectrophotometric determination of niobium(V) with 3-hydroxy-2-(2-thienyl)-4*H*-chromen-4-one // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. 1995. N 4. Pp. 578-592

19. Zalov A.Z., Maharramov A.M., Huseynova A.T. Extraction and spectrophotometric determination of copper (ii) with 1-(2-metoxiphensylamin)-3- metoksiopropanthiol-2 // Open Access Journal of Science. 2017. Vol. 1, N 4. Pp. 97-102

20. Garole D. Extractive spectrophotometer determination of Ni(II) by using 4-methyl 2,3-pentanedione dioxime (H₂MPDDO) // Journal of Scientific and Industrial Research. 2005. Vol. 64, N 8. Pp. 84-87

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

22. Adinarayana S., Reddy J., Lakshminarayana S. Extractive spectrophotometric determination of trace amounts of cadmium(II) in medicinal leaves and environmental samples using benzildithiosemicarbazone (BDTSC) // J. Hazard Mater. 2008. Vol. 152, N 3. Pp. 903-909

Информация об авторах

Ф.С. Гурбанова – научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов НАНА.

Э.И. Сулейманова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология неорганических веществ» АГНП.

Information about the authors

F.S. Qurbanova – researcher of laboratory "Cycloolefins". Institute of Petrochemical Processes of the NASA.

E.I. Suleymanova – candidate of chemical sciences, associate professor of the department "Technology of inorganic substances".

Гюльнар Аллахверди гызы Гусейнова^{1,2}

¹*Институт Нефтехимических процессов Национальной Академии Наук
Азербайджана, Баку, gulnar.huseynova678@mail.ru*

²*Азербайджанский государственный педагогический университет*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

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

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

Gulnar A.gizi Huseynova^{1,2}

¹*Institute of petrochemical processes of the National academy of sciences of Azerbaijan
Baku, gulnar.huseynova678@mail.ru*

²*Azerbaijan state pedagogical university*

DETERMINATION OF COBALT AND IRON BY EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRY

Abstract. The paper presents the results of studies in the field of extractive spectrophotometric determination of cobalt and iron in various samples, and also shows the influence of various factors on the results of experiments. The main extractants for the determination of cobalt and iron by extractive spectrophotometry are shown.

Keywords: extractant, spectrophotometry, iron, detection limit, sensitivity, extraction

1. Железо

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

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

10^4 соответственно. Соотношение комбинаций установлено логарифмическим методом и составляет 1:2, 1:1, 1:2 и 1:1 для Fe(II), Fe(III), Mn(II) и Cr(III) соответственно. Предложенный метод успешно применен при определении Fe(II), Fe(III), Mn(II) и Cr(III) в водопроводной воде и синтетических пробах.

Разработан простой, селективный и высокочувствительный метод экстракции для определения железа (II) спектрофотометрически после твердофазной экстракции [3]. Поглощение измеряют при λ_{\max} 644 нм. Закон Бера соблюдался до 450 нг /мл железа . Молярная абсорбция, чувствительность по Сэнделлу, пределы обнаружения и количественного определения были рассчитаны и составили $1,09 \times 10^5$ л/ моль см⁻¹ , 0,51 нг/см² , 1,98 и 6,0 нг/мл, соответственно, и по сравнению с параметрами, полученными без использования метода твердофазной экстракции. После восстановления Fe (III) добавлением 2,0 мл 10%-ного раствора гидроксилamina HCl систему применяли к общему железу. Детально изучена интерференция различных ионов и дана статистическая оценка экспериментальных результатов. Предложенные методы успешно применены для определения следовых количеств железа в воде окружающей среды, почве и ботанических эталонах с диапазоном извлечения (98,71–101,51%).

Разработан простой спектрофотометрический метод определения железа (III) с использованием основания Шиффа 2-[(2-гидроксифенилимино)метил]-4-нитрофенола [HPIMNP]. Показано [4], что HPIMNP количественно извлекает Fe (III) (99,95%) в хлороформ из водного раствора с диапазоном pH 4,0-6,0. Экстракты хлороформа показывают максимальное поглощение при 510 нм (λ_{\max}). Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций Fe (III) от 0,5 до 20,0 мкг/мл. Молярная абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу для системы Fe-HPIMNP составляют 5000 л/ моль см⁻¹ и 0,011 мкг/см² соответственно. Установлено, что состав экстрагированных частиц составляет 1:3 [Fe-HPIMNP] методом непрерывного варьирования Джоба и методом молярного отношения. Исследована интерференция различных ионов. Предложенный метод является быстрым, чувствительным, воспроизводимым и точным, и он удовлетворительно применяется для определения железа в фармацевтических образцах.

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

Разработан простой и эффективный метод определения железа в различных пробах воды, основанный на ионно-жидкостной ультразвуковой дисперсионной микроэкстракции жидкость-жидкость с последующим спектрофотометрическим определением [6]. Fe (II) образует комплекс с 2,4,6-три(2'-пиридил)-1,3,5-триазином (TPTZ), нейтрализуют путем образования ионной пары додецилсульфатом натрия и экстрагируют в 1-гексил-3-гексафторфосфат метилимидазолия [C₆MIM][PF₆]. Общее количество железа определяли после восстановления Fe(III) до Fe(II) гидрохлоридом гидроксилamina. Концентрацию Fe(III) определяли по разности концентраций общего железа и Fe (II). Важные параметры, такие как тип и объем экстракционного растворителя были оптимизированы: pH, концентрация лиганда и ионная сила. В оптимальных условиях градуировочный график был линейным в диапазоне 5,0–140,0 мкг/л с пределом обнаружения 0,2 мкг/л. Относительное стандартное отклонение для пяти повторов измерения 100 мкг/л Fe(II) – 1,5%. Предложенный метод был успешно применен для определения форм железа в пробах воды.

Разработан высокочувствительный и селективный спектрофотометрический метод определения железа(III) в водном растворе с гидрокситриазенами [7]. В этой работе влияние

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

Предложены оптимизированные и валидированные спектрофотометрические методы определения железа и кобальта по отдельности и одновременно [8]. 2-гидрокси-1-нафтальдегид-п-гидроксibenзохидразон (HNAHBH) реагирует с железом (II) и кобальтом (II) с образованием красновато-коричневого и желтого цвета [Fe (II)-HNAHBH] и [Co (II)-HNAHBH] комплексов соответственно. Максимальное поглощение этих комплексов было обнаружено при 405 нм и 425 нм соответственно. Для [Fe(II)-HNAHBH] закон Бера выполняется в диапазоне концентраций 0,055–1,373 мкг/мл с пределом обнаружения 0,095 мкг/мл и молярной абсорбционной способностью ϵ , $5,6 \times 10^4$ л/моль $см^{-1}$. Комплекс [Co(II)-HNAHBH] подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 0,118–3,534 мкг/мл с пределом обнаружения 0,04 мкг/мл и молярной абсорбцией ϵ $2,3 \times 10^4$ л/моль $см^{-1}$. . Описаны высокочувствительные и селективные производные первого, второго и третьего порядка методы определения железа и кобальта. Предложен одновременный спектрофотометрический метод производных второго порядка для определения этих металлов. Все предложенные методы успешно применяются при анализе различных биологических, водных и сплавных проб для определения содержания железа и кобальта.

Разработан спектрофотометрический метод определения Fe(III) с использованием в качестве экстрагента фенилгидразона 2-гидрокси-1-нафталинкарбоксальдегида [9]. Реагент образует окрашенный комплекс, который количественно экстрагируют этилацетатом при рН 6. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне от 1 до 7 частей на миллион. Молярная абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу составляли $0,31 \times 10^4$ л/моль $см^{-1}$ и $0,13$ мкг/ $см^2$ соответственно. Предлагаемый метод очень чувствителен и избирателен. Метод был успешно применен к синтетическим и коммерческим образцам.

Применение метода экстрактивной спектрофотометрии также обсуждалось в работах [10-14],

2. Кобальт

Так, в работе [15] реакцию комплексообразования кобальта с 1-(5-бензил-2-тиазолил)-азо-2-нафтолом исследовали экстракционно-фотометрическим методом. Разработана новая экстракционно-фотометрическая методика определения кобальта с использованием 1-(5-бензил-2-тиазолил)-азо-2-нафтола после экстракции в толуол (m мин (Co) = 2,0 мкг). Найден способ устранения влияния ионов Ni (II). Разработанная методика была апробирована на реальном объекте.

Разработан новый метод определения кобальта методами дисперсионного жидкостно-жидкостного микроэкстракционного концентрирования и пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии [16]. В предлагаемом подходе в качестве хелатирующего агента использовали 1,5-бис(ди-2-пиридил)метилентиокарбогидразид (DPTH), а в качестве экстракционно-диспергирующих растворителей выбрали хлороформ и этанол. Изучены и оптимизированы некоторые факторы, влияющие на эффективность извлечения кобальта и его последующее определение, в том числе тип и объем экстракционно-диспергирующего растворителя, рН раствора пробы, концентрация хелатирующего агента и время экстракции. В оптимальных условиях был достигнут коэффициент концентрирования 8. Предел обнаружения кобальта

составил 12,4 нг/мл, относительное стандартное отклонение (СКО) – 3,42 % (n = 7, c = 100 нг/мл). Метод был успешно применен для определения кобальта в пищевых продуктах, образцах окружающей среды и воды.

Предложены оптимизированные и валидированные спектрофотометрические методы определения железа и кобальта по отдельности и одновременно [17]. 2-гидрокси-1-нафтальдегид-п-гидроксибензогидразон (HNAHBH) реагирует с железом (II) и кобальтом (II) с образованием красновато-коричневого и желтого цвета [Fe (II)-HNAHBH] и [Co (II)-HNAHBH] комплексов соответственно. Максимальное поглощение этих комплексов было обнаружено при 405 нм и 425 нм соответственно. Для [Fe(II)-HNAHBH] закон Бера выполняется в диапазоне концентраций 0,055–1,373 мкг/мл с пределом обнаружения 0,095 мкг/мл и молярным коэффициентом поглощения ϵ , $5,6 \times 10^4$ л/моль см⁻¹. Комплекс [Co(II)-HNAHBH] подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 0,118–3,534 мкг/мл с пределом обнаружения 0,04 мкг/мл и молярной абсорбционной способностью ϵ $2,3 \times 10^4$ л/моль см⁻¹.

Применение метода экстрактивной спектрофотометрии для определения кобальта также обсуждалось в работах [18,19].

Разработан простой экспресс-спектрофотометрический метод для определения кобальта в следовых количествах с использованием 1-нитрозо-2-нафтола (ННФ) в присутствии анионного водного мицеллярного раствора поверхностно-активного вещества 1,0% додецилсульфат натрия (SDS). NNPh реагирует с кобальтом (II) с образованием комплекса зеленого цвета (1-нитрозо-2-нафтолато)-кобальта. Важность этого метода заключается в использовании мицеллярной системы, которая заменяет предыдущие этапы экстракции растворителем, повышая при этом чувствительность, селективность и молярную абсорбцию, что снижает стоимость и токсичность. Средний молярный коэффициент поглощения и чувствительность Сэнделла оказалась равной $2,05 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ и 3,49 нг/см⁻² при λ_{\max} 436,2 нм. Линейный калибровочный график был получен в диапазоне концентраций 0,12-4,0 мкг/мл, стехиометрический состав хелата был 1:3 (Co:[NNPh]₃). Разработанный метод был успешно применен для определения кобальта из сплавов и фармацевтических образцов [20].

Разработан спектрофотометрический метод определения Cu(II) с использованием 2-гидрокси-1-нафталинкарбоксальдегидфенилгидразона в качестве экстрагента [21]. Реагент образует окрашенный комплекс, который количественно экстрагируется н-бутанолом при pH 9,2. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне от 1 до 10 частей на миллион. Молярная поглощательная способность и Сэнделла чувствительность составляла $0,97 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ и 0,26 мкг/см⁻² соответственно. Предлагаемый метод очень чувствителен и избирателен. Метод был успешно применен к синтетическим и коммерческим образцам.

Разработан высокочувствительный и селективный спектрофотометрический метод определения следовых количеств меди (II) в водной среде ДМФА. Ион меди образует комплекс светло-зеленого цвета с тиосемикарбазоном 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида (HMBATSC) в кислом буфере с pH 5,0. Комплекс имеет максимум поглощения при 395 нм, стабилен более 48 часов. Комплекс показывает максимальное поглощение при 395 нм. Закон Бера соблюдается в диапазоне 0,254-2,542 мкг/мл. Молярная абсорбционная способность и чувствительность предложенного метода по Сэнделлу составила $6,0 \times 10^3$ л/моль см⁻¹ и 0,011 мкг/см² соответственно. Комплекс светло-зеленого цвета имеет стехиометрию 1:1 (Cu (II) - HMBATSC). Стабильность константа комплекса определена как $12,306 \times 10^5$ по методу Иова. Чувствительный и избирательный второй порядок производная спектрофотометрия также была предложена для определения Cu (II). Изучено вмешательство различных катионов и анионов. Разработанные методы успешно применялись при определении Cu(II) в воде и реальных пробах [22].

Разработан простой, селективный и экспрессный экстракционный спектрофотометрический метод экстракции и определения Cu(II) 4-(4'-нитробензилиденимино)-3-метил-5-меркапто-1,2,4-триазолом, (НБИММТ). Реагент

(НБИММТ) мгновенно образует устойчивый комплекс оранжево-красного цвета с Cu(II) при комнатной температуре и количественно экстрагируется хлороформом при pH 6,2 [23]. Экстрагированные частицы демонстрируют максимум поглощения при 470 нм по сравнению с бланком реагента. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций Cu (II) от 4,75 до 16,13 частей на миллион, а оптимальный диапазон концентраций, полученный по графику Рингбома, составлял от 5 до 17,5 частей на миллион. Молярная абсорбционная способность и чувствительность по Сэнделлу Cu(II)-НБИММТ в хлороформе составляли $2,825 \times 10^3$ л/моль см^{-1} и $0,0224$ мкг/см² соответственно. Оптимальные условия экстракции оценивали путем изучения различных параметров, таких как влияние pH, концентрации реагентов, растворителей, времени встряхивания и посторонних ионов. Использование маскирующих агентов повышает селективность метода. Состав экстрагированных частиц определяли методом Джоба, методом молярного соотношения и подтверждали логарифмическим графиком. Было найдено, что соотношение Cu(II):НБИММТ составляет 1:2. Предлагаемый метод успешно применен для определения Cu(II) в синтетических смесях, фармацевтических образцах и сплавах.

Разработан простой, быстрый и чувствительный спектрофотометрический метод определения Co (II) с использованием N-(о-метоксибензальдегид)-2-аминофенола (НОМБАФ) в качестве аналитического реагента [24]. НОМВАР был синтезирован и охарактеризован с помощью элементного анализа. НОМВАР извлекает Co (II) количественно (99,53%) в хлороформ из водного раствора с pH в диапазоне 8,2 – 9,5. Экстракт хлороформа показывает интенсивный пик при 490 нм (max). Закон Бера выполняется в диапазоне концентраций Co(II) 0,1 – 3,0 мкг/мл. Чувствительность по Сэнделлу и молярная абсорбционная способность для системы Co-НОМВАР составляют $0,0425$ мкг/см² и 1386 л/моль см^{-1} соответственно. Установлено, что состав извлеченных частиц составляет 1:2 (Co:НОМВАР) с помощью метода непрерывного изменения Джоба и метода мольного отношения. Среднее значение 10 определений 10 мкг Co(II) в 10 см³ раствора равно $9,96$ мкг, которая варьируется от $9,93$ мкг до $9,99$ мкг при доверительном интервале 95% и стандартном отклонении $\pm 0,04$. Исследована интерференция различных ионов. Предложенный метод успешно применен для определения Co(II) в сплавах и фармацевтических образцах.

Разработан высокочувствительный экстракционный спектрофотометрический метод для определения меди(II) с использованием 2-ацетилпиридин-4-фенил-3-тиосемикарбазона в качестве аналитического реагента [25]. АРРТ образует красновато-коричневый комплекс меди (II) в диапазоне pH 3,0-5,5, и комплекс экстрагировали н-бутанолом. Комплекс Cu(II)-АРРТ проявляет максимальное поглощение при 440 нм, молярное поглощение и чувствительность Сэнделла $2,16 \times 10^4$ л/моль см^{-1} и $2,94 \times 10^{-3}$ мкг/см² соответственно. Система подчиняется закону Бера в диапазоне 0,2-5,0 мг/л. Коэффициент регрессии прямой линии закона Бера равен 0,338, а корреляционный коэффициент 0,96. Предел обнаружения метода $0,0065$ мкг/мл. Большинство общих ионов металлов, обычно связанные с медью, не мешают. Метод был проверен путем нахождения относительного стандартного отклонения. Разработанный метод был успешно применен для определения меди (II) в листовых овощах и фармацевтических препаратах.

Разработан новый метод выделения точки помутнения (СРЕ) для предварительного концентрирования следовых количеств кобальта (II) в пробах воды [26]. Метод основан на реакции комплексообразования Co (II) с 2-(бензотиазолилазо)-4-нитрофенольным реагентом (БТАНП) при pH 7,0 и мицелло-опосредованной экстракции с использованием неионогенного поверхностно-активного вещества Тритон X-114 комплекса. Обогащенный аналит в обогащенной поверхностно-активным веществом фазе разбавляли метанолом и определяли содержание кобальта спектрофотометрически при 549 нм. Были оценены и оптимизированы оптимальные условия (например, pH, концентрации реагентов и поверхностно-активных веществ, а также температура и время центрифугирования). Предлагаемый метод СРЕ показал линейную калибровку в диапазоне 10–300 нг/мл Co(II), а

предел обнаружения метода составил 1,5 нг/мл при коэффициенте предварительного концентрирования 50. Относительное стандартное отклонение (RSD) оказалось 1,20% ($N = 6$). Исследовано также интерференционное влияние некоторых катионов и анионов. Предложенный метод успешно применен для определения Со(II) в пробах воды с извлечением из обогащенных проб в диапазоне 96,60–98,70 %.

В работе [27] показана разработка экстракционного спектрофотометрического метода определения кобальта посредством основания Шиффа 2-[(2-Гидроксифенилимино) метил]-4-нитрофенола.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Garole D., Garole V.J. Development of an Extractive Spectrophotometric Method for the Determination Fe (III) Using 4-methyl-2,3-pentanedione dioxime (H_2MPDDO) // De Pharma Chemica. 2012. Vol. 4, N 1. pp. 282-287
2. Nworie F., Nwabue F., John J. Extractive- Spectrophotometric Determination of Fe(II), Fe(III), Mn(II) and Cr(III) // Biochar Modification Efficiency. 2015. pp. 135-139
3. Kassem A., Amin A. Spectrophotometric determination of iron in environmental and food samples using solid phase extraction // Food Chemistry. 2013. Vol. 141, N 3. pp. 1941-1946
4. Mandhare V., Barhate V. Development of extractive spectrophotometric method for the determination of iron (III) with Schiff base 2-[(2-hydroxyphenylimino) methyl]-4-nitrophenol // International Journal of Current Pharmaceutical Research. 2016. Vol. 8, N 4. pp. 89-91
5. Verdizade N.A., Kuliyeve K.A., Aliyeva K.R. Extractive spectrophotometric determination of iron (III) with 5-(P-hydroxybenzylidene)-thiazolidinedione-2,4 // Journal of Applied Sciences. 2016. Vol. 2, N 12. pp. 18-27
6. Bazmandegan A., Shabani A., Dadfarnia S. Spectrophotometric determination of iron species using ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction // Turkish Journal of Chemistry. 2015. Vol. 30. pp. 1059-1068
7. Ombaka O., Gichumbi J-M. Spectrophotometric Determination of Iron(III) by New Analytical Reagents Derived from Coupling Arylhydroxylamine and Aryldiazonium Salt // Asian Journal of Chemistry. 2012. Vol. 24, N 4. pp. 1483-1488
8. Devi A., Reddy V. Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoichydrazone // International Journal of Analytical Chemistry. 2012. N 3. pp. 235-239
9. Sonawane R., Lokhande R., Chavan U. Development of Method for Extractive Spectrophotometric Determination of Fe(III) with 2-Hydroxy-1-Naphthalene Carboxaldehyde Phenyl Hydrazone as an Analytical Reagent // International Letters in Chemistry. 2013. Vol. 14. pp. 7-12
10. Reddy D., Vasudeva K., Berhanu R. Development of a Highly Sensitive Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Nickel(II) from Environmental Matrices Using 2-Acetylpyridine-4-methyl-3-thiosemicarbazone // American Journal of Analytical Chemistry. 2012. Vol. 3, N 11. pp. 1-8
11. Sneha N., Jalvik S., Priyanka S. Extractive spectrophotometric determination of five selected drugs by ion-pair complex formation with bromothymol blue in pure form and pharmaceutical preparations // Cogent Chemistry. 2015. Vol. 1, N 1. pp. 1075-1078
12. Shaikh A., Barache U., Anuse M. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, A new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper (II) in Pharmaceutical and alloy samples // South African Journal of Chemistry. 2016. Vol. 69. pp. 342-347
13. Agnihotri N., Rajesh A. Extractive Spectrophotometric Determination of Niobium (V) Using 3-Hydroxy-2-(4'-Methoxyphenyl)-4-Oxo-4H-1-Benzopyran as a Complexing Agent // Open Analytical Chemistry Journal. 2012. Vol. 6. pp. 39-44
14. Sonawane R., Singh A. Development of method for extractive spectrophotometric determination of Fe (II) with of 2-[2-(4-chlorobenzothiazole)imino]-5-nitrophenol as an analytical reagent // World Journal of Pharmaceutical Sciences. 2015. Vol. 3, N 12. pp. 2292-2297
15. Tupys A., Tymoshuk O. Extraction-photometric determination of cobalt using 1-benzyl-2-thiazolyl)-azo-2-naphthol // Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2013. Vol. 54. pp. 193-199

16. Ojeda C., Rojas F., Cano-Pavon J-M. Determination of Cobalt in Food, Environmental and Water Samples with Preconcentration by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction // AJAC. 2013. Vol. 3, N 2. pp. 16-21
17. Devi V.A., Reddy K. Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Cobalt(II) by Direct, Derivative, and Simultaneous Methods Using 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde-p-Hydroxybenzoic hydrazone // Inter. J. Anal. Chem. 2012. Vol. 20, N 12. pp. 9817-9858
18. Kuliyevev K.A., Verdizadeh N.A., Suleymanova G.S. Spectrophotometric Determination of Cobalt (II) with 2, 6-Dithiolphenol and Its Derivatives in the Presence of Hydrophobic Amines // American Journal in Chemistry. 2016. Vol. 6, N 4. pp. 95-103
19. Afifi S.Y., Atia B.M., Ghonaim A. Extraction and Spectrophotometric Determination of Cobalt using 1,5-Diphenylthiocarbazon (Dithizone) and its Application on Geologic Samples // Arab. Journal of Nuclear Sciences and Applications. 2014. Vol. 47, N 1. pp. 61-74
20. Gul A.S., Shar G.A. A simple spectrophotometric method for the determination of cobalt (II) using 1-nitroso-2-naphthol in anionic aqueous solution of sodium dodecyl sulphate // Inter. Journal of Chemical Sciences. 2014. Vol. 12, N 3. pp. 982-992
21. Sonawane R., Lokhande R., Chavan U. Development of method for extractive spectrophotometric determination of Cu(II) with 2-Hydroxy-1-Naphthalene carboxaldehyde phenyl hydrazone as an analytical reagent // International Letters in Chemistry, Physics and Astronomy. 2013. Vol. 14, pp. 1-6
22. Sreevani I., Swetha M. Non-Extractive Spectrophotometric Determination of Cu (II) Using 2-Hydroxy-3-Methoxy Benzaldehyde Thiosemicarbazone (Hmbatsc) // Journal of Applied Chemistry. 2016. Vol. 9, N 9. pp. 63-67
23. Shaikh A., Barache U., Anuse M. 4-(4'-Nitrobenzylideneimino)-3-methyl-5-mercapto-1,2, 4-triazole, A new chromogenic reagent for extractive spectrophotometric determination of copper (II) in Pharmaceutical and alloy samples // South African Journal of Chemistry. 2016. Vol. 69, N 3. pp. 371-378
24. Lad R., Barhate V.D. Development of extractive spectrophotometric determination of Cobalt (II) using [N-(o-Methoxybenzaldehyde)-2-aminophenol] (NOMBAP) as an analytical reagent // Asian J. Research Chem. 2014. Vol. 7, N 3. pp. 300-303
25. Nagarjuna R., Reddy V. Development of an Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Copper(II) in Leafy Vegetable and Pharmaceutical Samples Using 2-acetylpyridine 4-phenyl -3-thiosemicarbazone (APPT) // Momona Ethiopian Journal of Science (MEJS). 2012. Vol. 4, N 2. pp. 70-83
26. Elsheikh R., Gouda A., Elsayed H. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of cobalt in water samples // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Journal. 2015. Vol. 7, N 9. pp. 45-57
27. Maandhare B., Barhate V. Development of Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Cobalt (II) With Schiff Base 2-[(2-Hydroxyphenylimino) Methyl]-4-Nitrophenol // Journal of Chemistry and Chemical Sciences. 2016. Vol. 6, N 2. pp. 143-148

Информация об авторе

Г.А. Гусейнова – докторант Института нефтехимических процессов НАНА.

Information about the author

G.A.Huseynova – doctoral candidates Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

УДК 547.541.2.

Али Зал оглу Залов¹, Гюльнар Аллахверди гызы Гусейнова²

^{1,2}*Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан*

¹*Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан*

¹*ali_zalov@mail.ru*

²*gulnar.huseynova678@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Гусейнова Гюльнар Аллахверди гызы, gulnar.huseynova678@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области экстрактивного спектрофотометрического определения ионов некоторых металлов, в частности железа, меди и кобальта в аналитической химии. Показаны основные экстрагенты, используемые для экстрагирования ионов ряда металлов с последующим определением полученного комплекса спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: экстракция, спектрофотометрия, ионы металлов, экстрагенты, лиганды, комплексные соединения

Ali Z.ogly Zalov¹, Gulnar Allaxverdi gizi Huseynova²

^{1,2}*Azerbaijan state pedagogical university, Baku, Azerbaijan*

¹*Institute of petrochemical processes of the National academy of sciences of Azerbaijan, Baku*

¹*ali_zalov@mail.ru*

²*gulnar.huseynova678@mail.ru*

Corresponding author: Huseynova Gulnar Allaxverdi gizi, gulnar.huseynova678@mail.ru

DETERMINATION OF SOME METAL IONS BY EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRY

Abstract. The results of studies in the field of extractive spectrophotometric determination of ions of some metals are presented. The main extractants used for the extraction of ions of a number of metals are shown, followed by the determination of the obtained complex by the spectrophotometric method.

Keywords: extraction, spectrophotometry, metal ions, extractants, ligands, complex compounds

1. Железо

В работе [1] димеркаптофенол (ДМ) предлагается в качестве нового чувствительного реагента для чувствительного для экстрактивного спектрофотометрического определения Fe(II). ДМ в присутствии гидрофобных аминов реагирует с Fe(II) в диапазоне pH 5,3-7,2 с образованием окрашенного комплекса. Хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод оказались лучшими экстрагентами. Спектр поглощения Fe(II)-DM-Am комплексы в хлороформе проявляют максимальное поглощение при 552-583 нм. Было замечено, что цвет был мгновенным и стабильным. Линейные градуировочные графики были получены для

0,03-4,2 мкг/мл Fe. Расчетная молярная поглощательная способность составила $(3,08-4,33) \times 10^4$ дм³/моль см⁻¹, а чувствительность метода по Сандалу составила 1,29-1,82 нг/см². Стехиометрия комплекса установлена как 1:1:2 методом сдвига равновесия, и подтверждена методом относительной урожайности, прямой линии Асмуса и кривых пересечения. Этот метод может быть успешно применен для определения Fe(III).

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

Целью работы [3] являлась разработка спектрофотометрического метода в видимом диапазоне для количественного определения Fe³⁺ в фармпрепарате на основе комплексообразования с метилтимоловым синим. Реакция протекала при температуре 30° и оптическая плотность оставалась постоянной через 25-30 мин; полученный комплекс синего цвета имел максимальное поглощение при 628 нм. Соотношение комбинаций было установлено методом непрерывных вариаций Джоба. В ацетатном буфере (pH= 5) Fe³⁺ образует комплекс в соотношении 1:1 с метилтимоловым синим. Закон Ламберта-Бера выполнялся в области концентраций (2-6) мкг/мл; калибровочная кривая описывается линией регрессии $A = 0,1025^\circ (\text{мкг/мл}) - 0,0013$ с коэффициентом корреляции из $R_2 = 0,9997$. Для валидации метода были изучены следующие параметры: линейность, точность, предел обнаружения, предел количественного определения и извлечения. Доверительный интервал среднего извлечения ранжировался с 98,79 до 101,13 %. Невмешательство вспомогательных веществ в раствор делает метод пригодным для определения обычной дозы железа в полимальтозных комплексах. Этот видимый спектрофотометрический метод был применен для определения концентрации Fe³⁺ в полимальтозном комплексе железа.

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

Разработан спектрофотометрический метод определения Fe(III) с использованием 5-бромсалицилиден-2-аминотиофенола (BSATP) в качестве экстрагирующего реагента [5]. Реагент образует окрашенный комплекс, который количественно экстрагируется хлороформом при pH 8,2. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне от 1 до 10 частей на миллион. Молярная абсорбционная способность составляет 16460 л/моль см⁻¹ и чувствительность Сэнделла 0,01639 мкг/см² соответственно. Предлагаемый метод очень чувствителен и избирателен. Этот метод был успешно применен к синтетическим и коммерческим образцам.

Предложен новый реагент ацетофенон-2',4'-дигидроксисемикарбазон для чувствительного спектрофотометрического определения Fe(III) [6]. Он был синтезирован и охарактеризован методами ЯМР, ИК и элементным анализом. Авторы предлагают селективный спектрофотометрический метод определения следовых количеств Fe(III) с использованием A₂₄DHS в качестве спектрофотометрического реагента ($\lambda_{\text{max}} = 350$ нм) в кислой водной среде (pH = 3,4). Закон Бера выполняется в диапазоне концентраций от 1 до 5 частей на миллион. A₂₄DHS образует комплекс фиолетового цвета в соотношении 1:2. Чувствительность по Сэнделлу 0,01024 мкг/см² с молярной абсорбцией 4048,0 л/моль см⁻¹. Предложенный метод был успешно применен для определения железа в таблетках, рудах и сплавах.

Спектрофотометрическим методом исследовано комплексообразование железа (III) с 3-((2-гидроксифенил) diazenил) пентадионом-2,4 и диантипирилметаном и установлен высокоселективный метод определения его микроколичеств в природных объектах [7]. Установлено, что при pH 2,0–2,5 в присутствии диантипирилметана Fe(III) образует с реагентом интенсивно окрашенный разнолигандный комплекс Fe(III)–R–DAM при соотношении компонентов 1:2:1. При образовании разнолигандного комплекса наблюдается bathochromный сдвиг и гиперхромный эффект по сравнению с бинарным комплексом. Определены оптимальные условия образования одноименных и разнолигандных комплексов Fe(III) и рассчитаны основные спектрофотометрические характеристики. Спектрофотометрическим методом определены константы устойчивости комплексов и установлено, что разнолигандный комплекс Fe(III)–R–DAM обладает высокой устойчивостью: $\lg\beta(\text{Fe-R})=5,76\pm 0,10$; $\lg\beta(\text{Fe-R-DAM})=14,65\pm 0,26$. Разработан и применен новый высокоселективный спектрофотометрический метод определения железа(III) для определения его количества в вулканических горных породах.

Определение железа в обогащенных пищевых продуктах является обязательным для многих мировых регулирующих органов. Однако спектроскопические методы требуют больших инвестиций, что ограничивает их применимость, особенно в развивающихся странах. Поэтому альтернативой могут стать простые, жизнеспособные и аналитические методы с достаточной чувствительностью. В работах [8,9] был разработан чувствительный, простой и жизнеспособный метод спектрофотометрии для определения железа в пшеничной и кукурузной муке после процедуры экстракции по температуре помутнения (CPE). Сначала аналит образовывал комплексом с 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (Br-PADAP) в присутствии поверхностно-активного вещества октилфеноксиполиэтоксиганола (Triton X-114). Для оптимизации ЦПЭ оценивали переменные: pH среды, стехиометрию комплекса, концентрацию ПАВ и солей. Линейность аналитической холостой пробы была получена с использованием квадратного корня из поглощения (Abs) для корректировки остатков кривой. Точность была ниже 5%, а точность варьировалась от 97 до 101%. Пределы обнаружения и количественного определения составляли 0,004 мкг/мл⁻¹ и 0,01 мкг/мл⁻¹ соответственно. Метод применен для исследования содержания железа в 14 марках фортифицированной муки. Концентрация железа варьировала от 0,435 до 3,62 мг/100 г и от 0,570 до 3,15 мг/100 г в пшеничной и кукурузной муке соответственно. Содержание железа во всех марках, исследованных в этой работе было примерно в 10 раз ниже значения, требуемого (ANVISA). Количество железа в обогащенных пищевых продуктах было удовлетворительно определено с помощью простого, чувствительного и недорогого спектрофотометрического метода.

Целью работы [10] было обосновать простой, точный и точный спектрофотометрический метод определения железа в железodefицитных препаратах, а именно Фероглобин В₁₂, Фероза-Ф и Фероза. Предлагаемый метод основан на реакции железа с роданидом аммония после влажного сбраживания исследуемых препаратов HNO₃ и H₂O₂. Исследовано влияние pH, температуры, времени выдержки и концентрации тиоцианата на определение железа в препаратах, содержащих железо. λ_{max} составляла 430 нм, а молярная абсорбционная способность 0,0399 л/моль см⁻¹. Линейная регрессия находилась в

диапазоне 0,5–60 мкг/мл для содержания железа в гемоглобине. Установлено, что предел обнаружения и предел количественного определения составляют 0,040 и 0,122 мкг/мл для железа соответственно, а коэффициент корреляции линейной регрессии равен 0,998. Показатели восстановления варьировались от 99,63 до 100,20%. Этот простой и быстрый метод может быть использован для определения железа в железodefицитных препаратах в фармацевтических лабораториях.

В работе [10] авторы разработали и проверили относительно недорогие жидкостные спектрофотометрические методы для измерения железа (Fe) и меди (Cu), часто двух наиболее распространенных переходных металлов в мелких твердых частицах (PM_{2,5}). В этом методе Fe количественно определяют посредством образования светопоглощающего комплекса феррозин-Fe(II) (поглощение при 562 нм). Аналогичный колориметрический метод, который формирует комплекс батокупроин-Cu(I), поглощающий свет при 484 нм, был разработан и апробирован для измерения WS и общей Cu. Эти методы были применены к 24-часовым интегрированным пробам фильтров. На основе аэрозолей PM_{2,5}, концентрации общего и водорастворимого Fe и Cu хорошо согласуются с измерениями масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) (наклоны $1,0 \pm 0,1$, $r^2 > 0,89$)/

2. Кобальт

Возможность использования 5-(4-гидроксibenзилиден)-2,4-тиазолидиндиона (L) для фотометрического определения кобальта (II) изучено в работе [11]. Дихлорметан, хлороформ и углерода тетрахлорид были лучшими экстрагентами. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,6% кобальта. Комплекс кобальта (II) экстрагируют хлороформом в диапазоне pH 4,2-5,5. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании кобальта с L наблюдается при 528 нм. Молярный коэффициент поглощения $3,22 \times 10^4$. Соотношение компонентов в комплексе Co:L = 1:2. Экстракт комплекса кобальта претерпевает основной закон светопоглощения при концентрации 0,25-16 мкг/мл. По результатам спектрометрического фотометрического исследования кобальта (II) с L метод был разработан для определения кобальта в различных объектах.

Разработан высокочувствительный и простой метод концентрирования и определения следовых количеств кобальта в природных водах и почвах методом спектроскопии диффузного отражения [12]. Метод основан на применении нового сорбента-силикагеля, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и натриевой солью 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфо кислоты (нитрозо-N-соль). Определены оптимальные условия твердофазной экстракции кобальта (II): время перемешивания, pH и объем раствора, поверхностная концентрация реагента. При сорбции образуются интенсивно окрашенные комплексы кобальта (III) с нитрозо-N-солью, имеющие полосу в спектре диффузного отражения с максимумом при 530 нм. Разработан сорбционно-фотометрический метод определения кобальта непосредственно в фазе сорбента по окраске его комплекса с нитрозо-N-солью методом спектроскопии диффузного отражения. Линейность калибровочной кривой зависела от поверхностной концентрации нитрозо-N-соли. Для поверхностной концентрации нитрозо-N-соли 2,8 мкмоль/г линейность сохранялась в диапазоне концентраций 0,05-5,0 мкг Co на 0,100 г сорбента или 0,005-0,50 мкг/мл, если сорбцию проводили из 10 мл раствора. По мере уменьшения поверхностной концентрации реагента диапазон линейности градуировочной кривой сужался. Предел обнаружения рассчитывался как 0,01 мкг на 0,100 г сорбента (или 1 нг/мл при сорбции из 10 мл раствора) и не зависел от поверхностной концентрации реагента. Метод применен для определения кобальта в природных водах и почвах.

В работе [13] предложена процедура многокоммутируемого проточного анализа для спектрофотометрического определения кобальта в пресной воде с использованием приборной установки уменьшенных размеров и повышенной экономической эффективности. Метод основан на каталитическом действии Co(II) на окисление Тирона пероксидом водорода в щелочной среде с образованием комплекса, поглощающего излучение при 425 нм. Фотометрическое обнаружение было выполнено с использованием самодельного

фотометра на основе светодиодов (LED), предназначенного для использования проточной кюветы с длиной оптического пути 100 мм для повышения чувствительности. После выбора адекватных значений переменных проточной системы соблюдение закона Бера-Ламберта-Бугера наблюдалось для концентраций стандартных растворов в диапазоне 0,13-1,5 мкг/л Co(II). Другие полезные функции, включая относительное стандартное отклонение 2,0% ($n = 11$) для образца с 0,49 мкг/л Co(II), предел обнаружения 0,06 мкг/л Co(II) ($n = 20$), была достигнута аналитическая частота 42 определения проб в час и образование отходов 1,5 мл на определение.

В статье [14] описан простой, быстрый и недорогой способ приготовления нового биосорбента на основе модификации волокон мисвака NaOH (AT-Miswak-F). Синтезированный сорбент AT-Мисвак-Ф был использован в качестве эффективного сорбента для извлечения и концентрирования ионов металлов группы железа из различных проб воды. В этом исследовании было установлено, что ионы Fe(III), Co(II) и Ni(II) полностью извлекаются (100%) в диапазоне pH 3–7 и скорости потока 0,3–2,0 мл /мин. Также сорбционная емкость AT-Мисвак-Ф по Fe(III), Co(II) и Ni(II) составляет 0,54, 0,24 и 0,15 ммоль/г соответственно. Равновесие лучше всего описывалось моделью изотермы Фрейндлиха ($R^2 = 0,793$), а начальные константы скорости составляли 0,077, 0,054 и 0,035 ммоль/г мин⁻¹ соответственно. В оптимизированных условиях метод показал предел обнаружения 1,4, 2,8 и 2,1 нг / мл для ^{ионов} Fe(III), Co(II) и Ni(II) в пробах воды с относительными стандартными отклонениями 2,6% ($n = 4$). Метод был успешно применен для определения ионов Fe(III), Co(II) и Ni(II) в пробах морской, грунтовой и загрязненной воды.

В данной работе был разработан простой и быстрый метод определения кобальта в пробах витамина B₁₂ и воды [15]. Процедура основана на предварительном концентрировании элемента с помощью дисперсионной жидкостной микроэкстракции (DLLME) и последующем обнаружении с помощью цифровой колориметрии изображений. ДМЭ проводили с трихлорэтиленом (экстракционный растворитель) и этанолом (диспергирующий растворитель). Элемент экстрагировали в виде комплекса с 2-(2-тиазолилазо)-п-крезолом (ТАК). Оптимальные условия работы были получены с помощью одномерной оптимизации. Изучаемыми переменными были pH, объем экстракционного растворителя и объем диспергирующего растворителя. В оптимальных условиях метод показал предел обнаружения 0,9 мкг/л и прецизионность (относительное стандартное отклонение) 4,0% для 25,0 мкг/л растворов кобальта. Методика применялась для определения кобальта в пробах витамина B₁₂ и воды. Метод представляет собой простую, быструю и недорогую процедуру, представляющую собой прекрасную альтернативу определению кобальта в анализируемых образцах.

Ониевая система была классифицирована как простой метод экстракции растворителем с координацией и ассоциацией ионов, разработанный для объединения с экстракцией точки помутнения (CPE), чтобы стать более чувствительным, селективным, главным образом, быстрым и экологически чистым методом [16]. Также с его помощью выделяют и извлекают Co(II) для определения в реальных пробах. Спектрофотометрическое исследование для ониевых разновидностей Co (II) показывает, что длина волны для максимального поглощения составляла 292 нм, оптимальные условия для максимальной эффективности экстракции составляли 10 ppm Co (II) в присутствии 0,8 М HCl с использованием 1×10^{-4} М метилстеарата (МС) нагревание при 90°C в течение 15 мин. При наличии 0,6 мл неионогенного поверхностно-активного вещества TritonX-100. Это исследование направлено на то, чтобы показать электролит, эффект интерференции наряду со спектрофотометрическим определением Co (II) в различных образцах, и оно имеет очень низкий предел обнаружения ($D, L = 0,012$ ppm), количественный предел ($Q, L = 0,030$ ppm) и ($RSD\% = 0,017$) в 3 ч/млн.

Оптимизированы условия комплексообразования кобальта (II) с ГНТФ и Ам (ДФА и ТФА), такие как время образования комплекса (300 минут), pH среды (pH_{оп} 3,6-5,2), избыток

реагента и условия выполнения закона Бугера-Ламберта-Бера (0,06-20 мкг/5 мл). Исследованы спектральные характеристики комплекса ($\lambda = 560-565$ нм) и реагента ГНТФ ($\lambda = 295$ нм), которые показали высокую чувствительность и контраст ($\lambda = 265-270$ нм) и истинный молярный коэффициент ($\epsilon = (3,4 - 3,6) \times 10^4$) поглощения света. Молярное соотношение кобальт:агент определяют двумя методами; метод сдвига равновесия и метод прямой линии Асмуса, и в обоих случаях состав $\text{Co:HNTPh:Am} = 1:2:2$. Показаны интервал подчинения закону Бугера-Ламберта-Бера (0,06-20 мкг/5 мл) и чувствительность по Сенделю $0,0111-0,0175$ мкг/см². На основании полученных результатов и выявленных закономерностей разработана фотометрическая методика определения кобальта (II) с ГНТФ и Ам. Изучена избирательность разработанной методики. Разработанная методика применяется для анализа различных объектов, полученные результаты обрабатываются методом математической статистики [17].

Комплексообразование и жидкостно-жидкостная экстракция в системах, содержащих Co(II) , 2-гидрокси-5-тиофенолы (НТР)-2-гидрокси-5-аминотиофенол (НАТР) и 2-гидрокси-5-нитротиофенол (НАТР), гидрофобные амины (Ам) {2-(N,N-диметиламинометил)-4-бромфенол (AP1) и 2-(N,N-диэтиламинометил)-4-метилфенол (AP2)}, вода и хлороформ были исследованы в работе [18]. Установлены оптимальные условия для экстракции Co : pH, время экстракции, концентрации реагентов НТР и Ам. Результаты показывают, что извлеченные виды могут быть представлена общей формулой $(\text{AmH}^+)[\text{Co}(\text{НТР})_2]$, где Co находится в +2 окисленном состоянии, а НТР находится в депротонированной форме. Следующие ключевые константы и характеристики были установлены для обеих систем: константы экстракции (K_{ex}), константы ассоциации (β), константы равновесие (K_{eq}), коэффициенты восстановления ($R\%$), длины волн максимальной абсорбции (λ_{max}), молярной абсорбции, Чувствительность Sandell, интервалы приверженности Закон Бера, пределы обнаружения и пределы количественного определения. Ион-ассоциат с Ам более стабилен и экстрагируемые ($\lg K_{\text{ex}} = 12,84-13,68$, $\lg \beta = 10,57-10,94$, $\lg K_{\text{eq}} = 5,3-5,9$, $R = 97,3-98,2$ %). Закон Бера для системы с этим реагентом наблюдается в более широком интервал концентраций (0,5–100 мкг $\times 5$ см⁻³ Co) с более высокий молярный коэффициент поглощения ($\epsilon' = 2,62-3,01 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ при $\lambda_{\text{max}} = 540-565$ нм).

3. Медь

Разработан чувствительный, точный и быстрый спектрофотометрический метод определения Cu(II) в аналитических пробах с использованием нового хромогенного реагента азо-Шиффа основания 1-((4-(1-(2-гидроксифенилимино)этил)-фенил) диазенил)нафталин-2-ол (HPEDN) [19]. Синтезированный новый лиганд (азо-Шиффово основание) образовал комплекс с медью (II) и был охарактеризован с использованием УФ/видимой спектроскопии, ИК-спектров, спектров ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, молярной электрической связи и измерения их температур плавления. Полученный комплекс имел коричневый цвет с максимумом поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 500$ нм при pH = 9. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций от 1,7 до 5,4 мкг/мл. Значения молярной абсорбции и чувствительности по Сэнделлу комплекса Cu(II) составили $0,5038 \cdot 10^4$ л /моль см⁻¹ и $0,0039$ мкг/см² соответственно. Структуру полученного комплекса исследовали методами непрерывного варьирования, молярного отношения и наклонного анализа. Полученные результаты показали, что комплекс имеет молярное соотношение (1:2) (M:L), и эти результаты показали, что этот метод был более чувствительным, более точным благодаря расчету (R_e , R_{rel} , RSD) %. Этот метод применялся для определения Cu(II) в сплаве.

Исследование [20] включало получение и диагностику нового лиганда 4,5-бис(4-метоксифенил)-2-(m-толилдиазенил)-1H-имидазола) (ВМТІ - азосоединения.. Показано использование этого реагента для экспресс-спектроскопии на ион меди (II) в бинарном растворе воды. Цвет фиолетовый с ионом и показывает наибольшее поглощение при $\lambda_{\text{max}} = (573)$ нм (pH = 8). Было обнаружено, что это реагент со стабильностью более (24 часов), когда pH лучше всего с соблюдением Закон Бера в диапазоне концентраций (0,1–6,0 мкг/мл). Влияние нескольких факторов, включая величину эффекта поглощения концентрация

реагента, время реакции, маскирующий агент, последовательность добавления и влияние различных параметров, таких как влияние катионов и анионов, и влияние ионной силы и температурного воздействия. Комплекс исследовали при различных молярных соотношениях реагент - металл,

В работе [21] разработан новый селективный и высокочувствительный спектрофотометрический метод определения меди (II) с использованием нового хромогенного реагента N,N'-биссалицилиден-2,3-диаминопиридина (H₂IF). Поглощение измеряли при $\lambda_{\text{max}} = 414$ нм. Условия эксперимента были оптимизированы, и закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 6,35–318 мкг/л меди. Молярная абсорбционная способность комплекса была рассчитана и составила $1,46 \times 10^5$ л/моль см⁻¹. Пределы обнаружения и количественного определения были рассчитаны и составили 6,38 мкг/л и 21,27 мкг/л соответственно. Рассчитанное относительное стандартное отклонение ($n = 5$) составило 0,62% для стандартного раствора, содержащего 63,5 мкг/л меди (II). Исследованы интерференционные эффекты обычных ионов и представлена статистическая оценка полученных результатов. Разработанный метод применен для определения меди в пробах воды. Надежность и точность разработанного метода подтверждена анализом эталона сточных вод.

Разработан новый спектрофотометрический метод проточной инъекции для определения ионов Cu(II) в аналитической пробе. Метод основан на взаимодействии ионов Cu(II) с реагентом 1-(4-(1-(2-гидроксифениламино)этил)фенил)диазенил)нафталин-2-ол (ГФЭДН) [22]. В присутствии буфера. раствор имеет pH, равный 9, с образованием водорастворимого стабильного комплекса, который имеет максимальное поглощение при 500 нм. Закон Бера выполняется в диапазоне 0,5-10 мкг/мл с пределом обнаружения (сигнал/шум=3) 0,2213 мкг/мл и пределом количественного определения 0,7377 мкг/мл и относительными стандартными отклонениями 0,65 %. Влияние химических и физических параметров было тщательно учтено, и предложенная процедура была успешно применена для определения ионов Cu(II) в аналитической пробе с хорошей точностью и правильностью. В этой работе описан простой, селективный и недорогой спектрофотометрический метод оценки следовых концентраций Cu²⁺ в воде, основанный на его реакции с хромогенным реагентом, а именно 4-амино-3-меркапто-6-[2-(2-тиенил)винил]-1,2,4-триазин-5(4H)-оном (АМТ). Реакция между ионами меди (II) и реагентом АМТ дает комплекс [Cu(L)(NO₃)(H₂O)₂]•H₂O, где L представляет собой молекулу АМТ с группой NH. Образовавшийся комплекс имеет острый и четко выраженный пик при $\lambda_{\text{max}} = 434$ нм с молярной абсорбцией (ϵ) $1,90 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ и коэффициентом Сэнделла 0,003 мкг/мл². Поглощение [Cu(L)(NO₃)(H₂O)₂]•H₂O подчиняется закону Бера в диапазоне 0,7–25 мкг/мл с пределом обнаружения 0,011 мкг/мл. Валидность представленного метода была установлена путем определения Cu²⁺ в сертифицированных стандартных образцах и реальных пробах морской и водопроводной воды. Результаты сравниваются с данными, полученными при измерении концентрации меди с помощью ИСП-ОЭС. Химическая структура комплекса Cu(II)-АМТ была полностью охарактеризована методами FT-IR, SEM, EDX, TGA и ESR.

Разработаны три спектрофотометрических метода определения меди (Cu) в спирте сахарного тростника с использованием хромогенных реактивов неocupроина, купризона и батocupроина [23]. Были оптимизированы экспериментальные условия, такие как концентрация реагента, концентрация восстановителя, pH, концентрация буфера, порядок добавления реагентов и стабильность комплексов. Рабочий диапазон был установлен от 1,0 до 10,0 мкг/мл с коэффициентами корреляции >0,999 для всех трех оптимизированных методов. Методы были оценены в отношении точности с помощью испытаний на добавление и восстановление при пяти уровнях концентрации, и полученное восстановление варьировалось от 91 до 105% ($n = 3$). Прецизионность выражалась как RSD (относительное стандартное отклонение) со значениями в диапазоне от 0,01 до 0,17% ($n = 10$). Метод с использованием хромогенного реагента купризона показал наибольшую молярную абсорбцию, за ним следовали батocupроин и неocupроин. Методы применялись для

определения Cu в спирте из сахарного тростника, и результаты сравнивались с эталонным методом с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПААС). Растворы калибровочных кривых для анализа FAAS готовили в 40% (об./об.) спиртовой среде в диапазоне концентраций от 0,5 до 5 мкг/мл. Измерения для определения Cu проводили при длине волны 324,7 нм. Полученные концентрации меди в образцах спирта из сахарного тростника из Бразилии составляли от 1,99 до 12,63 мкг/мл, и примерно в 75% образцов концентрация меди превышала предел, установленный бразильским законодательством (5,0 мкг/мл или 5,0 мг/л).

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидразо)бутадиона-1,3 в присутствии CPCL, CPBr и CTMAVr [24]. Определены оптимальные условия их образования и рассчитаны спектрофотометрические характеристики. Исследовано влияние посторонних ионов на комплексообразование. Метод был также изучен для фотометрического определения меди в банане, грибах и горохе.

В монографии [25] представлены специфические и селективные реагенты для определения железа и меди спектрофотометрическим методом. В нем представлены методы для каждой группы или класса реагентов, включая условия, длину волны и интерференцию других ионов в образцах. Это уникальное руководство для исследователей в области аналитической химии, от фармацевтических до лабораторий мониторинга окружающей среды, работающих с продуктами на основе железа и меди.

Простой, быстрый и эффективный метод предварительного концентрирования для определения Cu (медь) и Ni (никель) был разработан с применением микроэкстракции дисперсии жидкость-жидкость с использованием поверхностно-активных веществ (SA-DLLME) в сочетании с УФ-видимой спектрофотометрией в морских бурых водорослях [26]. Комплексообразующим агентом был 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Влияние различных экспериментальных параметров на стадии экстракции, включая тип и объем растворителя для экстракции, тип и количество поверхностно-активного вещества, ионную силу, время экстракции, pH. Исследовали количество лиганда, время и скорость центрифугирования. В оптимальных условиях эксперимента хорошая линейность наблюдалась в диапазоне 0,1-100,0 мкг/л для аналитов при пределах обнаружения 0,031 и 0,033 мкг/л для Ni и Cu соответственно. Предложенная методика была использована для анализа Ni и Cu в морских бурых водорослях. Были получены хорошие извлечения для образцов с добавками в диапазоне 100-118 %. С помощью этого метода содержание металлов в водорослях из залива Чабахар (Юго-Восточный Иран) было определено в диапазоне 12,80-39,46 мкг/л.

Предложен селективный и чувствительный спектрофотометрический метод определения меди по образованию красно-коричневого хелата при pH 3,5 (3-4) с 2,3,4,6-тетрагидрокси-3/-сульфоазобензолом (ТГСА) [27]. Молярная абсорбционная способность комплекса с соотношением металлов и лигандов 1:2 составляет $4,03 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ при 485 нм. Его условная константа устойчивости (log K) равна 7,98. Разработанный метод подчиняется закону Бера для 0,032–1,905 мкг/мл Cu(II). Элементы группы 1А, элементы группы 2А, редкоземельные элементы, элементы группы 7А, фосфаты, аскорбиновая кислота и катионы не мешают определению меди. Предлагаемый метод является быстрым и простым, и его можно легко применить к сертифицированным сплавам и фармацевтическим препаратам для определения меди.

Была представлена процедура экстракции температуры помутнения для предварительного концентрирования ионов меди, никеля и кобальта в различных образцах [28]. После комплексообразования с оксимом метил-2-пиридилкетона (МРКО) в щелочной среде ионы аналита количественно экстрагируются в фазу, богатую тритоном X-114, после центрифугирования. 1,0 моль/л HNO₃ азотной кислоты в метаноле добавляли к обогащенной ПАВ фазе перед ее анализом методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПААС). Были оптимизированы принятые концентрации для МРКО, Triton X-114 и HNO₃, температура бани, скорость центрифугирования и время. Пределы обнаружения (3 SDb/m)

1,6, 2,1 и 1,9 нг/мл для Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} наряду с коэффициентами концентрирования 30, а также для этих ионов и обогащения коэффициент 65, 58 и 67 для указанных ионов соответственно. Показана высокая эффективность экстракции по температуре помутнения для определения аналитов в сложных матрицах. Предложенная методика применялась для анализа биологических проб природных и сточных вод, почвы и крови.

В работе [29] представлены два новых тиазолилазокрасителя: 1-[5-бензил-1,3-тиазол-2-ил]дiazенил]нафталин-2-ол (BnTAN) и 1-[5-(4-сульфонамидобензил-4-метил-1,3-тиазол-2-ил)дiazенил]нафталин-2-ол (SABnMeTAN) как возможные реагенты для спектрофотометрического определения меди(II) в пробах воды в виде хелатного комплекса. Вещества синтезированы впервые и охарактеризованы методом ЯМР. Основные характеристики лигандов, такие как молярные коэффициенты поглощения и константы протонирования, оценивали спектрофотометрически. Разработан неэкстракционный метод последовательного инжекторного спектрофотометрического определения меди(II) в присутствии Тритона X-100. Линейный диапазон калибровочного графика наблюдался от 0,063 до 1,270 мг/л, а предел обнаружения 0,044 мг/л. Метод SIA сравнивали с соответствующим ручным методом и применяли для определения меди(II) в водопроводной и речной воде.

Предложен новый, простой, экспрессный, селективный и экологически чистый метод определения ионов $\text{Cu}(\text{II})$, основанный на образовании комплекса этих ионов с салофеном в качестве лиганда с последующей дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией нейтрального вещества. гидрофобный комплекс, образующийся в органической фазе, и пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрическая детекция. Были изучены и оптимизированы различные факторы, в том числе pH раствора пробы, концентрация салофена как комплексообразующего реагента, тип и объем экстракционного и диспергирующего растворителей, а также время экстракции, влияющие на эффективность экстракции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и ее последующий аналитический сигнал. . В оптимизированных экспериментальных условиях предел обнаружения (3σ) и коэффициент обогащения были получены равными 0,60 мкг/л и 49 соответственно на 10,0 мл раствора пробы. Индекс потребления составил 0,20 мл, градуировочный график был линейным в диапазоне 3,0–120 мкг/л. Относительные стандартные отклонения для шести повторных измерений 5,0, 20,0 и 50,0 мкг/л ионов $\text{Cu}(\text{II})$ составили 4,1%, 1,5% и 1,8% соответственно. Предложенный метод также успешно применялся для выделения и определения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в различных пробах воды и пищевых продуктов с удовлетворительными результатами [30]

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1.Kuliyev K.A., Verdizade N.A., Mamedova Sh. A. Development of Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Iron(III) with Dimercaptophenole and Heterocyclic Diamines // J. Chem. Soc. Pak. 2019. Vol. 41, N 6. pp. 993-1003
- 2.Makhijani R. Extractive Spectrophotometric Method for Determination of Iron (II) using Ligand 2-(((Z)-4-Hydroxy-3-Methoxy-5-((E)-Thiazol-5-Yldiazenyl)Benzylidene)Amino) Benzoic Acid As an Analytical Reagent // International Journal of Advanced Research in Science, Communication and Technology. 2021. Vol. 7, N 2. pp. 752-758
- 3.Totan M., Antonescu E., Gugor F. Quantitative Spectrophotometric Determinations of Fe^{3+} in Iron Polymaltose Solution // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2018. N 3. pp. 268-273
- 4.Kuliyev K.A., Plotnikova S.E., Gorbunova E.M. Extractive spectrophotometric determination of Iron(III) using 2, 6-dithiol-4-methylphenol and aminophenols // Journal of Advanced Applied Scientific Research. 2017. Vol. 1, N 10. pp. 42-49
- 5.Patil S.K., Kulkarni S.W., Janwadkar S-P. Solvent extraction and spectrophotometric determination of Fe(III) by using 5-bromo salicylidene-2-aminothiophenol (BSATP) as an analytical reagent // International Journal of ChemTech Reseaqrch. 2017. Vol. 10, N 6. pp. 311-314

6. Yadav D., Arts S., Apte V. Solvent-extraction coupled with spectrophotometry of iron in tablet, ore and alloy // *International Journal of Multidisciplinary Educational Research*. 2019. Vol. 8, N 8. pp. 12-19
7. Abiyeva A.Y., Kuliyeva F.V., Naghiyev Kh. J. Spectrophotometric determination of iron (III) with 3-((2-hydroxyphenyl)diasenyl)pentadione-2,4 and diantipyrylmethane // *Az. Chem. Journal*. 2019. N 2. pp. 40-43
8. Elgailani I., Alamarly H. Determination of Iron Content in Iron Deficiency Drugs by UV-Visible Spectrophotometer // *Orbital – The Electronic Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 9, N 3. pp. 151-156
9. Oliveira-Silva A-F., Castro W., Andrade F. Development of spectrophotometric method for iron determination in fortified wheat and maize flours // *Food Chem*. 2018. Vol. 242, N 1. pp. 205-210
10. Yang Y., Dong G., Weber R. A Method for Liquid Spectrophotometric Measurement of Various Forms of Iron and Copper in Ambient Aerosols // *Reports of Georgia Institute of Technology*. 2021. N 3. pp. 72-76
11. Zalov A.Z., Kuliyevev K.A., Shiraliyeva S.M. Extraction-photometric determination of cobalt (II) with 5-(4-Hydroxybenzylidene)-2,4-tiazolidindion in different // *Journal of Pharmacognosy and Phitochemistry*. 2019. Vol. 8, N 1. pp. 2612-2616
12. Didlukh-Shadrina S., Losev V.N., Mukhina A.N. Determination of Cobalt in Soils and Natural Waters Using Silica Gel Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Nitroso-N-Salt // *Journal of Chemistry Education Research and Practice*. 2018. N 2. pp. 62-71
13. Magalhaes T., Reis B. A Sensitive Photometric Procedure for Cobalt Determination in Water Employing a Compact Multicommutated Flow Analysis System // *Applied Spectrosc*. 2017. Vol. 71, N 9. pp. 2154-2163
14. Moawed E.A., El-Ghamry M., El-Hagrasy M. Determination of iron, cobalt and nickel ions from aqueous media using the alkali modified miswak // *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*. 2017. Vol. 23. pp. 43-51
15. Azevedo-Lemos V., Junior I., Santos L. A New Simple and Fast Method for Determination of Cobalt in Vitamin B₁₂ and Water Samples Using Dispersive Liquid-Liquid Microextraction and Digital Image Analysis // *Water, Oil and Soil Pollution*. 2020. Vol. 334. pp. 231-237
16. Azooz E., Wannas F., Jawad S. Developed Cloud Point Extraction Coupled with Onium System for Separation and Determination Cobalt in Biological Samples // *Research Journal of Pharm and Tech*. 2021. Vol. 14, N 2. pp. 594-598
17. Zalov A.Z., Maharramov A.M., Suleymanova G.S. Extraction Study on the Colour Reaction for Cobalt (II) with the 2-hydroxy-5-nitrothiophenol - Di-, triphenylamine - Water - Chloroform System // *Journal of Applied Sciences*. 2018. Vol. 4, N 7. pp. 21-33
18. Aliyev S.A., Suleymanova E.I., Magarramova L.M. Liquid-Liquid Extraction and Spectrophotometric Characterization of A New Ternary Ion-Association Complex of Cobalt(II) // *International Journal of Innovative Science, Engineering and Technology*. 2018. Vol. 5, N 8. pp. 52-62
19. Raafid E., Muneer A., Hadi-Kadhim S. Spectrophotometric Determination of Cu(II) in Analytical Sample Using a New Chromogenic Reagent (HPEDN) // *Indonesian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 20, N 5. pp. 1080-1084
20. Atiyah M., Hussain A-F. Spectrophotometric Determination of Micro Amount of Copper (II) Using a New of (Azo) Derivative, Study of Thermodynamic Functions and Their Analytical Application // *Sys Rev. Pharm*. 2020. Vol. 11, N 10. pp. 171-181
21. Babayeva K., Demir S., Andac M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine // *Journal of Taibah University for Science*. 2017. Vol. 11, N 5. pp. 808-814
22. Alharthi S., Al-Saidi H. Spectrophotometric Determination of Trace Concentrations of Copper in Waters Using the Chromogenic Reagent 4-Amino-3-Mercapto-6-[2-(2-Thienyl)Vinyl]-

- 1,2,4-Triazin-5(4H)-One: Synthesis, Characterization, and Analytical Applications // Journal of Applied Sciences. 2020. N 2. pp. 342-348
23. Soares S., Costa S., Araujo R. Comparison of Spectrophotometric Methods for the Determination of Copper in Sugar Cane Spirit // Journal of AOAC International. 2018. Vol. 101, N 3. pp. 876-882
24. Ayvazova A., Mughalovam G., Chiraqov F. Spectrophotometric method for determination of copper (II) microquantities in a banana, mushrooms and pea // New Materials, Compounds and Applications. 2019. Vol. 3, N 1. pp. 23-28
25. Goswani A., Agarwal S. Spectrophotometric Determination of Copper and Iron : Reagents and Methods // De Gruyter. 2021. N 4. pp 268
26. Gharanjik R., Nassir M., Hashemi H. Spectrophotometric Determination of Copper and Nickel in Marine Brown Algae after Preconcentration with Surfactant Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction // Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2020. Vol. 39, N 3. pp. 117-126
27. Guray T. Validated UV-Vis Spectrophotometric Method for the Determination of Copper using 2,3,4,6/-Tetrahydroxy-3/-Sulfoazobenzene in Real Samples / Journal of Chemical Society of Pakistan. 2018. Vol. 40, N 3. pp. 529-535
28. Ghaedi M., Shokrollahi A., Ahmadi F. Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry // Journal of Hazardous Materials. 2008. Vol. 150, N 3. pp. 533-540
29. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes // RSC Advances. 2018. Vol. 8, N 29. pp. 15940-15950
30. Baqherian G., Chamjanqali M., Evari H. Determination of copper(II) by flame atomic absorption spectrometry after its preconcentration by a highly selective and environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction technique // Journal of Analytical Science and Technology. 2019. Vol. 10, N 3. pp. 16-23

Информация об авторах

А.З. Залов – доктор химических наук, зав. кафедры химии АГПУ.

Г.А. Гусейнова – докторант Института нефтехимических процессов НАНА.

Information about the authors

A.Z. Zalov – doctor of chemical sciences, chief of department of chemistry ASPU

G.A. Huseynova – doctoral candidates Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

Самира Вагиф гызы Исмаилова

Институт Нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, ismayilova_s_ch@mail.ru

ПРОИЗВОДНЫЕ МЕНТОЛА В СОСТАВЕ ЭКСТРАКТОВ МЯТЫ

Аннотация. В представленной статье показаны результаты исследований в области определения ментола и его различных производных в составе экстрактов мяты. Приведены основные стереоизомеры ментола и отмечено их биологическое действие в различных фармакологических процессах.

Ключевые слова: ментол, мята перечная, стереоизомеры ментола, тимол

Samira V. gizi Ismayilova

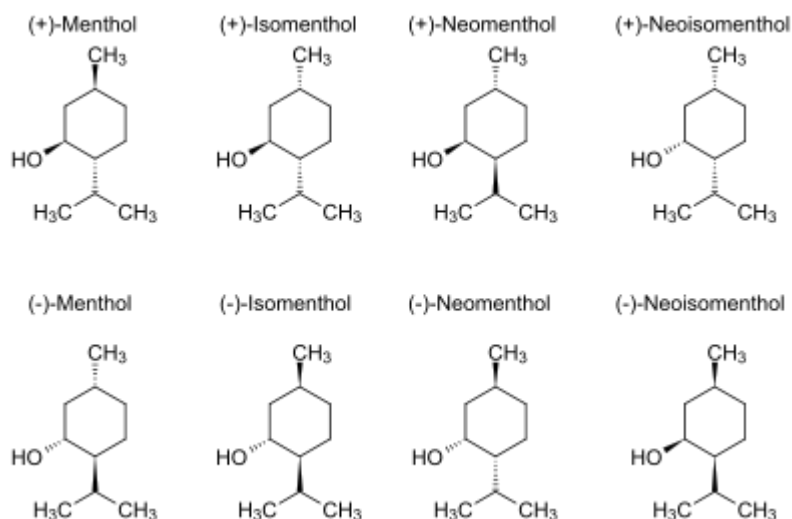
Institute of petrochemical processes of azerbaijan National academy of sciences, Baku, ismayilova_s_ch@mail.ru

MENTHOL DERIVATIVES IN THE COMPOSITION OF MINT EXTRACTS

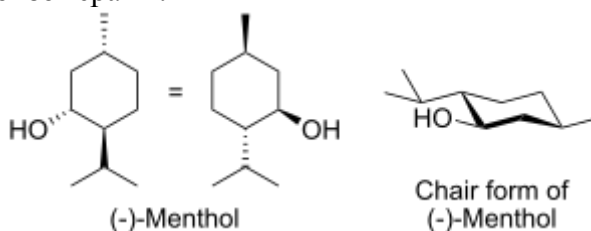
Abstract. The presented article shows the results of research in the field of determination of menthol and its various derivatives in the composition of mint extracts. The main stereoisomers of menthol are given and their biological action in various pharmacological processes is noted.

Keywords: menthol, peppermint, stereoisomers of menthol, thymol

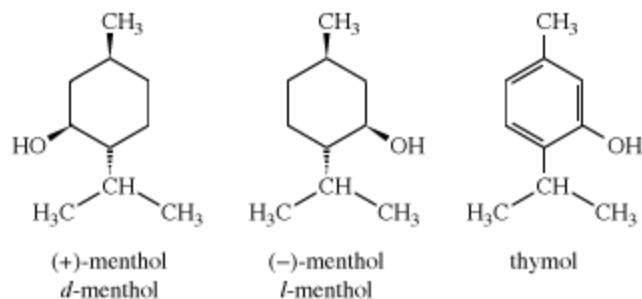
Введение. Ментол (от лат. *Mentha* — мята) представляет собой циклический монотерпеновый спирт, который обладает хорошо известными охлаждающими характеристиками и остаточным мятным запахом [1]. Он существует в форме 8 изомеров с довольно близкими свойствами:



В природе чаще всего встречается один изомер (-)-ментол, имеющий $(1R,2S,5R)$ -₂ а остальные 7 являются стереоизомерами:



Природный ментол получают из масла мяты перечной, а синтетический путем гидрирования тимола. Природный ментол называют (1)-ментолом или (-)-ментолом, а синтетический представляет собой рацемат, состоящий из равных количеств (-)-ментола и (+)-ментола (или *d*-ментола). Все 3 объёмные группы в конформации «кресло» находятся в наиболее удалённых друг от друга экваториальных положениях, что делает (-)-ментол и его энантиомер — двумя наиболее стабильными изомерами из 8 возможных:



Благодаря своим свойствам, ментол является одной из самых важных вкусовых добавок и широко используется в различных потребительских товарах, начиная от кондитерских изделий и заканчивая лекарственными препаратами. Спрос на ментол высок, мировое использование ментола составляет 30–32 тыс. тонн в год. Ментол входит в состав ограниченного числа ароматических растений. Известно, что эти растения проявляют биологическую активность *in vitro* и *in vivo*, такие как антибактериальное, противогрибковое, противовоздушное, противоопухолевое и обезболивающее действие, а также являются ценным фумигантом. Кроме того, ментол является одним из наиболее эффективных терпенов, используемых для улучшения проникновения фармацевтических препаратов через кожу.

В настоящем обзоре представлены результаты исследований в области синтеза и применения производных ментола, показаны основные пути использования ментол-содержащих соединений и показаны результаты собственных исследований в этой области. Так, в работе [2] оценена антибактериальная активность масла мяты перечной и различных экстрактов *Mentha piperita* против некоторых грамположительных и грамотрицательных штаммов бактерий методом диффузии в лунках агара. Было обнаружено, что дистиллированные концентрации эфирного масла подавляли рост микроорганизмов, и результаты были сопоставимы с результатами антибиотика гентамицина. Эфирные масла показали более широкий спектр действия, но менее сильное ингибирование по сравнению с исследуемым коммерческим антибиотиком. Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) для видов бактерий варьировались от 0,4% до 0,7% об. Авторы отмечают, что масло и экстракты также обладают значительным действием. Масло мяты перечной можно использовать в качестве хорошего консерванта, подавляющего некоторые пищевые патогены.

Отмечается, что *мята*, насчитывающая более 25 видов, относится к ароматным многолетним травам [3]. Авторы проводили сравнение летучих соединений и их антимикробной активности в надземных частях девяти видов *мяты* с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Кроме того, был проведен скрининг антимикробной активности шести патогенных бактерий пищевого происхождения с использованием экстрактов этих растений. Показано, что всего идентифицировано 77 летучих соединений, в том числе 13 монотерпеноидов, 19 сесквитерпеноидов и др. В частности, монотерпеноиды, такие как эвкалиптол (9.35–62.16%), (±) камфорохинон (1.50–51.61%) и ментол (0.83–36.91%) были обнаружены в качестве основных компонентов. Авторы отмечают, что этаноловый экстракт девяти видов *Mentha* показал более высокую активность по сравнению с экстрактами других растворителей (метанол, гексан, диэтиловый эфир), причем среди этих девяти видов *Mentha chosomint* показал более высокую ингибирующую активность в отношении всех бактерий.

В работе [4] сообщается, что листья *Mentha longifolia* L. (Lamiaceae) традиционно применялись при лечении незначительной боли в горле и незначительного раздражения рта

коренными народами Ирака, хотя соединения, ответственные за лечебные свойства, не были идентифицированы. В настоящем исследовании было выделено и охарактеризовано противомикробное соединение, а также оценена его биологическая активность. Соединение было выделено и охарактеризовано из экстрагированного эфирного масла с использованием различных спектральных методов: ТСХ, FTIR-спектры и ВЭЖХ. Противомикробную активность соединения оценивали с использованием метода дисковой диффузии и микроразбавления в 96-луночных микротитровальных планшетах. Соединение было выделено из эфирного масла растения и идентифицировано как (-)-ментол. Выделенное соединение было исследовано на наличие антимикробной активности против семи выбранных патогенных и непатогенных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus mutans*, *Streptococcus faecalis*, *Streptococcus pyogenis*, *Lactobacillus acidophilus*, *Pseudomonas aeruginosa* и дрожжей *Candida albicans*. Ментол в различных концентрациях (1:1, 1:5, 1:10, 1:20) был активен против всех тестируемых бактерий, за исключением *P. aeruginosa*, а наибольший ингибирующий эффект наблюдался против *S. mutans* (зона ингибирования: 25,3 мм) методом дисковой диффузии. Минимальные ингибирующие концентрации (МИК) находились в пределах 15,6-125,0 мкг/мл и наиболее многообещающие результаты наблюдались в отношении *золотистого стафилококка* и *S. Mutans* (МИК 15,6 мкг/мл). Кроме того, ментол проявлял значительную противогрибковую активность в отношении дрожжей *C. albicans* (диапазон зоны ингибирования: 7,1–18,5 мм; МПК: 125,0).

Сообщается, что эфирные масла (жидкие препараты, производимые из растительного сырья) широко используются в качестве ингибиторов роста порчи и патогенных микроорганизмов и являются хорошей альтернативой химическим добавкам в пищевых продуктах [5]. Метод дисковой диффузии использовался авторами для скрининга эфирных масел ряда растений (тимьяна, корицы, гвоздики, мяты перечной, майорана, тмина, розмарина, фенхеля, базилика, лайма, апельсина бергамота, апельсина, лимона, грейпфрута, мандарина, кардамона, аниса и имбиря) против 21 штамма видов *Cronobacter*, в том числе *C. sakazakii*, *C. muytjensii*, *C. turicensis*, *C. condimenti* и *C. malonaticus*. Кроме того, минимальная ингибирующая концентрация (МИК) и максимальная переносимая концентрация (МТС) тимола, *транс*-коричного альдегида, эвгенола и ментола были определены для пяти штаммов *Cronobacter* spp. Показано, что наиболее эффективными эфирными маслами были масла мяты и тимьяна.

Эфирные масла из надземных частей ряда растений *Mentha piperita*, *M. spicata*, *Thymus vulgaris*, *Origanum vulgare*, *O. apalii*, *Aloysia triphylla*, *Ocimum gratissimum*, *O. basilicum* получали паровой дистилляцией с использованием системы типа Клевенджера [6]. Эти масла были испытаны на антибактериальную активность и активность против *Candida albicans* с использованием биоавтографического метода. Впоследствии минимальную ингибирующую концентрацию масел определяли методом микроразбавления. Большинство изученных эфирных масел были эффективны против *Enterococcus faecium* и *Salmonella cholerasuis*. *Aloysia triphylla* и *O. basilicum* продемонстрировали умеренное ингибирование *Staphylococcus aureus*, в то время как только *A. triphylla* и *M. piperita* были способны контролировать дрожжевые грибки *Candida albicans*. Масла анализировали методами ГХ и ГХ-МС, чтобы определить основные соединения. Показано, что основным компонентом масел мяты оказался (-)-ментол.

Целью исследования [7] было изучение химического состава и антибактериальной активности эфирного масла из листьев растения *Mentha spicata* против распространенных пищевых патогенных бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella typhimurium* и *Escherichia coli*.O157:H7). Химический состав эфирного масла был определен с помощью газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрическим детектором. Антибактериальную активность эфирного масла оценивали методом микроразведения в бульоне и методом диффузии на агаровых дисках. По результатам анализа было идентифицировано 18 компонентов, что составляет 99,89% всего эфирного масла. Основные компоненты были карвон (78,76%), лимонен (11,50%), β -

бурбонен (11,23%), *цис*-дигидрокарвеол (1,43%), *транс*-кариофиллен (1,04%), ментон (1,01%), ментол (1%) и терпинен-4-ол (0,99). Эфирное масло показало умеренный уровень антибактериальной активности в отношении всех тестируемых микроорганизмов. В целом грамположительные бактерии были более восприимчивы к эфирному маслу *M.spicata*, среди грамотрицательных бактерий *L.monocytogenes* оказался наиболее чувствительным к антибактериальной активности эфирного масла *M. spicata* (зона ингибирования = 22 мм, МИК и МБК = 2,5 мкл / мл). На основании полученных результатов авторы сделали заключение, что эфирное масло растения *M. spicata*, собранного в провинции Керманшах (запад Ирана) может применяться в качестве антибактериального агента.

Показано, что род *Mentha* представляет группу растений, наиболее изученных в семействе *Lamiaceae* [8]. Их надземные части используются для различных целей в аптеке, пищевой промышленности или кондитерских изделиях, а наиболее важным является натуральный продукт, получаемый из листьев - эфирное масло. Целью этого исследования было продемонстрировать различный хемотип и сравнить антибактериальную активность эфирных масел двух видов *Mentha*, полученных из разных сред – (Словакии и Италии). Для определения состава масел использовали газовую хроматографию и масс-спектрометрию. Результаты показали высокое количество ментола и ментона в испытанном масле словацкой мяты перечной. С другой стороны, карвон и 1,8-цинеол были определены как доминирующие соединения в эфирном масле мяты итальянской. Антимикробную активность эфирных масел исследовали методами дисковой диффузии и микроразбавления в бульоне на предмет их антибактериальной активности против 7 микроорганизмов: *Enterobacter cloacae*, *Salmonella* spp., *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*.. Результаты определения антибактериальной активности методом диффузии на агаровых дисках составили от 7 до 14 мм зоны задержки роста. МИК исследуемого масла мяты варьировала от 0,625 до 2,5 мкг/мл. Кроме того, оба эфирных масла показали относительно одинаковую антибактериальную активность против выбранных грамотрицательных бактерий. Однако существует различная антибактериальная активность против грамположительных бактерий.

В обзорной статье [9] обсуждаются активные компоненты и потенциал двух ментоловых масел мяты *Mentha piperita* (МРЕО) и *Mentha arvensis*.(МАЕО), как естественные источники ботанических пестицидов. Биологическая активность этих ментоловых масел мяты была широко исследована, особенно в отношении фитотоксичных микроорганизмов. В меньшей степени изучалась также инсектицидная и гербицидная активность эфирных масел мяты. Очевидно, что перспектива использования ментолового мятного масла в сельском хозяйстве становится все более популярной. Исследования показали, что *in vitro* эффективность МРЕО и МАЕО, а также их основного компонента, ментола, ярко выражена и они могут быть использованы в сельском хозяйстве.

Отмечается, что экстракты растений и эфирные масла характеризуются своими антибактериальными свойствами против различных бактериальных патогенов, включая стафилококки [10]. Некоторые штаммы этих бактерий устойчивы к неблагоприятным воздействиям окружающей среды, включая антибиотики, в частности, метициллин-устойчивый золотистый стафилококк (MRSA). Эфирные масла не могут заменить антибиотики, но их лечение может быть полезно для усиления эффектов антибиотиков от патогенных стафилококков. Авторы испытали антибактериальное действие эфирных масел нескольких видов мяты с ментолом в качестве одного из эффективных веществ против различных штаммов *S.aureus* методами качественного диско-диффузионного анализа и количественного определения минимальной ингибирующей концентрации избранных эфирных масел. Масло мяты перечной из *Mentha piperita*, масло мяты курчавой из *Mentha spicata* var. и кукурузной мяты из *Mentha arvensis* показали хорошие результаты против различных штаммов *Staphylococcus aureus*, включая устойчивый к метициллину *Staphylococcus aureus* (MRSA).

В работе [11] масло перечной мяты (*Mentha x piperita* L.) из США и дементолизированное масло кукурузной мяты (*M. canadensis* L.) анализировали с помощью методов газовой хроматографии и масс-спектрологии. Основными составляющими двух проанализированных образцов были ментон (23,4% и 58,3% соответственно) и ментол (40,7%, и 41,2%) соответственно. Два масла, и семь соединений мятного масла [(-) - ментол, (-) - ментон, (+/-) - ментилацетат, 1,8-цинеол, лимонен, β -пинен и β -кариофиллен] были исследованы на наличие противомикробного эффекта в отношении двух грамположительных бактерий (*Staphylococcus aureus* и *Enterococcus faecalis*), пяти грамотрицательных бактерий (*Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus vulgaris*, *Klebsiella pneumoniae* и *Salmonella* sp.) и дрожжей *Candida albicans* с использованием модифицированного метода разбавления и диффузии в агаре. Противомикробные эффекты от среднего до высокого были обнаружены как для масел, так и для целевых соединений против всех грамположительных бактерий, тогда как против грамотрицательных бактерий и дрожжей один или несколько образцов показали лишь слабую активность или отсутствие активности.

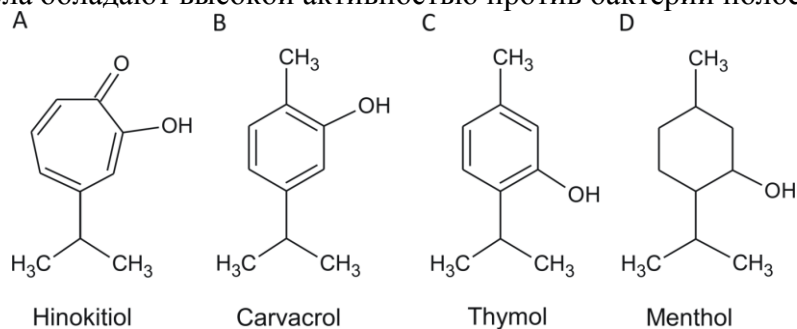
Отмечается, что устойчивость инфекционных нозокомиальных бактерий к обычным антибиотикам была развита в разных частях мира и продолжает расти. Авторы считают, что важно изучить новые и эффективные антибактериальные агенты, среди которых основные соединения эфирных масел были бы подходящими источниками. В этом исследовании авторы оценили антибактериальную активность тимола, эвгенола и ментола и достигнуты хорошие результаты по использованию эфирных масел этих растений в качестве антибактериальных агентов [12].

В работе [13] карвакрол, эвгенол и ментол были испытаны против четырех бактериальных штаммов, ответственных за внутрибольничные инфекции, таких как *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* и *Staphylococcus aureus*. Их активность оценивалась с помощью метода дисковой диффузии и микроразбавления для определения минимальной ингибирующей концентрации (МИК). Авторы отмечают, что *Mentha piperita* L. является одним из важнейших лекарственных растений. Это растение принадлежит к семейству Lamiaceae и представляет собой природный гибрид мяты курчавой (*M. spicata* L.) и водной мяты (*M. aquatica* L.). Оно обладает антиоксидантным, противомикробным, противовирусным, противосудорожным, противоопухолевым, противоаллергическим, противораковым, антикоагулянтным, обезболивающим и др. Исследование было направлено на изучение антимикробных и антиоксидантных свойств *M. piperita* L. и определение его основных компонентов с помощью газовой хроматографии и масс-спектрологии. Результаты показали, что тимол, карвакрол и эвгенол проявляют значительную антибактериальную активность против четырех штаммов *S. aureus* и *E. coli* со значением МИК 0,35 мг/мл. Ментол продемонстрировал низкую активность против всех тестируемых бактерий со значением МИК более 6 мг/мл.

В работе [14] выделен этанольный экстракт из листьев *Mentha arvensis* для изучения его антимикробного потенциала *in vitro* против штаммов *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Shigella flexneri*, *Klebsiella pneumoniae* и *Staphylococcus aureus*. Этанольный экстракт оказался наиболее эффективным и показал антибактериальную активность против организмов. Зона ингибирования (мм) при различных концентрациях спиртового экстракта *Mentha arvensis* обнаружена в диапазон 0,3 мкг/мл – 10 мкг/мл для всех тестируемых организмов. Антибактериальная активность была более значительной против *Staphylococcus aureus*.

Целью настоящего исследования было определение антибактериальной активности соединений фенольного эфирного масла хинокитиола, карвакрола, тимола и ментола в отношении патогенов полости рта. *Aggregatibacter actinomycetemcomitans*, *Streptococcus mutans*, устойчивый к метициллину *Staphylococcus aureus* (MRSA) и *Escherichia coli* кишечная палочка были использованы в этом исследовании [15]. Были протестированы минимальные ингибирующие концентрации (МИС), минимальные бактерицидные концентрации (МБК), кривые роста бактерий, стабильность температуры и pH, а также синергетические эффекты

жидких и парообразных соединений масла. МИК / МБК соединений масла, от самого сильного до самого слабого, включали хинокитиол (40–60 мкг/мл / 40–100 мкг/мл), тимол (100–200 мкг/мл / 200–400 мкг/мл), карвакрол (200–400 мкг/мл / 200–600 мкг/мл) и ментол (500– более 2500 мкг/мл / 1000– более 2500 мкг/мл). Антибактериальная активность четырех фенольных соединений эфирного масла, основанная на тесте диффузии в агаре и кривых роста бактерий, показала, что четыре фенольных соединения были стабильными при различных температурах в течение 24 часов, но активность тимола снижалась, когда температура была выше 80°C. Комбинация жидкого карвакрола с тимолом не показала синергетических эффектов. Активность парообразного карвакрола и тимола подавлялась присутствием воды. Постоянное сильное встряхивание во время культивирования усиливало активность ментола. И жидкий, и парообразный хинокитиол были стабильны при различных температурах и условиях pH. Комбинация парообразного хинокитиола с оксидом цинка не показала синергетических эффектов. Эти результаты показали, что жидкая и паровая фазы хинокитиола и ментола обладают высокой активностью против бактерий полости рта.



В обзорной работе [16] отмечено, что эфирные масла - это летучие, натуральные комплексные соединения, которые обладают сильным запахом и образуются в ароматических растениях в качестве вторичных метаболитов. Биоактивные свойства эфирных масел обычно определяются основными присутствующими в них соединениями. Они широко используются для бактерицидных, вирулицидных, фунгицидных, противопаразитарных, инсектицидных, лекарственных и антиоксидантных средств. Биологическую активность масел можно сравнить с активностью синтетических фармакологических препаратов. Таким образом, эфирные масла представляют собой многообещающие натуральные экстракты, которые нуждаются в дальнейшей оценке для возможного применения в качестве добавок, консервантов или антиоксидантов в пищевой или фармацевтической промышленности. Среди основных компонентов некоторых эфирных масел особо выделяется ментол, обладающий высокой антибактериальной активностью.

Ментол ($C_{10}H_{20}O$) обладает антибактериальной активностью; тем не менее, адаптация бактерий к этому соединению никогда не изучалась. В работе [17] сообщается, что предварительное культивирование энтерогеморрагических штаммов *Escherichia coli* (EHEC) в увеличивающихся субингибирующих (SI) концентрациях ментола значительно повышает (в 4–16 раз) их устойчивость к ментолу. Сопутствующие морфологические изменения включали появление слизистых колоний и снижение образования биопленок. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выявила подавление образования завитков в адаптированных к ментолу клетках. Таким образом, наши результаты авторов предполагают, что ментол может стать потенциальным лидером в недавно появившейся альтернативной стратегии воздействия на факторы бактериальной вирулентности для разработки новых типов противоиных агентов.

Проанализированы составы эфирных масел двух видов мяты, а также сравнены их антимикробные, антиоксидантные и противовоспалительные свойства. Масла мяты перечной (*M. piperita* L.) и шоколадной мяты (*M. piperita* L.) получали путем паровой дистилляции в аппарате Клевенджера. Химический состав эфирных масел определяли методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Минимальную ингибирующую концентрацию (МИК) эфирных масел определяли методом разбавления бульона. Авторами показано, что оба

эфирных масла содержат высокий уровень алкоголя (43,47-50,10%) и терпена (18,55-21,07%), причем основным соединением является ментол (28,19-30,35%). Противомикробная активность (МИК) масла мяты перечной против *E. coli*, *S. aureus* и *P. aeruginosa* (0,15, 0,08, 0,92% об. соответственно) была сильнее, чем у шоколадной мяты (0,23, 0,09, 1,22% об. соответственно). Антиоксидантная активность масла мяты перечной показало превосходные антиоксидантные свойства по сравнению с маслом шоколадной мяты (4,45 - 19,86 мкл/мл). Однако, что касается нейтрализации активности радикалов NO, масло шоколадной мяты проявлял более высокую активность, чем мята перечная (0,31 и 0,42 мкл / мл соответственно). Масло шоколадной мяты также проявляет более высокую противовоспалительную активность, чем масло мяты перечной (0,03 и 0,08 мкл/мл соответственно) [18].

В настоящее время бактериальная лекарственная устойчивость представляет собой все более серьезную угрозу, имеющую важные клинические последствия в отношении вариантов лечения. В 2017 году ВОЗ выпустила глобальный список устойчивых бактерий, в котором грамотрицательные бактерии с множественной лекарственной устойчивостью (МЛУ), такие как устойчивые к карбапенему *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonas aeruginosa* или *Acinetobacter baumannii*, устойчивые к цефалоспорином *Enterobacteriaceae* с расширенным спектром действия, являются важнейшими приоритетами для разработки новых стратегий лечения. В этой работе [19] показана оценка эфирного масла, полученного из листьев *Mentha piperita* L., на штаммах МЛУ госпитализированных пациентов. Эфирное масло было извлечено с помощью паровой дистилляции и протестировано на шести контрольных штаммах бактерий, а также на штаммах МЛУ для некоторых пациентов. Антибактериальную активность *in vitro* оценивали методом диффузии на агаровых дисках и методом микроразведения. Тестирование антибактериальной активности масла перечной мяты как на контрольных штаммах, так и на выделенных штаммах с множественной лекарственной устойчивостью от госпитализированных пациентов продемонстрировало его бактерицидный эффект. Минимальная ингибирующая концентрация (МИК) была ниже (20 мг/мл) для *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Proteus mirabilis* и выше (40 мг/мл) для штаммов *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Acinetobacter baumannii*. Минимальная бактерицидная концентрация (МБК) была равна МИК, за исключением штаммов *Pseudomonas aeruginosa*, где МБК было вдвое больше МИК. Авторы отмечают, что в ближайшем будущем это масло может стать терапевтическим средством от многих инфекционных заболеваний, вызываемых бактериями МЛУ.

Показано, что для замены синтетических химических веществ и избежания их токсичности, растет интерес к исследованию натуральных продуктов растительного происхождения с целью открытия активных соединений с антимикробными свойствами. Данная работа [20] была посвящена определению химического состава и антимикробных свойств эфирного масла *M. piperita*, выращенного в саду Национального института лекарственных и ароматических растений Марокко. Эфирное масло было испытано на его антимикробную активность против семи бактерий и двух грибов с использованием метода микроразбавления бульона. Химический анализ масла проводили с использованием газовой хроматографии и масс-спектроскопии. В составе масла выявлены ментол (46,32%), ментофуран (13,18%), ментилацетат (12,10%), ментон (7,42%) и 1,8-цинеол (6,06%) в качестве основных компонентов. Испытанный экстракт проявил сильный ингибирующий эффект против всех тестируемых микроорганизмов с минимальными ингибирующими концентрациями в диапазоне от 0,062% до 0,5% об. За исключением *Pseudomonas aeruginosa*, который был наименее чувствительным и подавлялся только при концентрациях до 0,5% об. исследуемый экстракт показал высокий антимикробный потенциал. Это способствует его использованию в качестве альтернативы химическим добавкам, которые могут применяться в пищевой и фармацевтической промышленности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Guy P. Kamatou, Ilze Vermaak, Alvaro M. Viljoen, Brian M. Lawrence Menthol: A simple monoterpene with remarkable biological properties // *Phytochemistry*, 2013, Vol. 96, N 12, pp. 15-25
2. Rajinder Singh Muftah, A.M. Shushni, Asma Belkheir Antibacterial and antioxidant activities of *Mentha piperita* L. // *Arabian Journal of Chemistry*, 2015, Vol. 8, N 3, pp. 322-326
3. Park Y.-J., Baskar T.-B., Yeo S.-K. Composition of volatile compounds and in vitro antimicrobial activity of nine *Mentha* spp. / Springerplus, 2016, Vol.5, N 1, pp. 1628-1634.
4. Al-Bayati FA. Isolation and identification of antimicrobial compound from *Mentha longifolia* L. leaves grown wild in Iraq / *Ann Clin Microbiol Antimicrob.*, 2009, Vol. 8, pp.20-26
5. Anna Berthold-Pluta, Lidia Stasiak-Róžańska, Antoni Pluta, Monika Garbowska Antibacterial activities of plant-derived compounds and essential oils against *Cronobacter* strains / *European Food Research and Technology*, 2019, Vol. 245, pp.1137–1147
6. Adilson Sartoratto, Ana Lúcia M. Machado, Camila Delarmelina, Glyn Mara Figueira Composition and antimicrobial activity of essential oils from aromatic plants used in Brazil // *Braz. J. Microbiol.*, 2004, Vol.35, No.4, pp. 1678-1683
7. Yasser Shahbaz Chemical Composition and *In Vitro* Antibacterial Activity of *Mentha spicata* Essential Oil against Common Food-Borne Pathogenic Bacteria // *Journal of Pathogens*, 2015, N 4, pp. 75-79
8. Mária Pl'uchtová, Teresa Gervasi, Qada Benameur Antimicrobial Activity of two *Mentha* Species Essential Oil and its Dependence on Different Origin and Chemical Diversity // *Natural Product Communications* , 2018, Vol. 13, No. 8, pp. 1051 – 1054
9. Danuta Kalemba, Agnieszka Synowiec Agrobiological Interactions of Essential Oils of Two Menthol Mints: *Mentha piperita* and *Mentha arvensis* / *Molecules*, 2020, Vol. 25, N 1, pp. 59-62
10. Horváth, P., Koščová, J. In vitro antibacterial activity of *Mentha* essential oils against *Staphylococcus aureus* // *Folia Veterinaria*, 2017, Vol. 61, N 3, pp. 71—77
11. Leopold Jirovetz, Gerhard Buchbauer, Stefanie Bail, Zapriana Denkova Antimicrobial Activities of Essential Oils of Mint and Peppermint as Well as Some of Their Main Compounds // *Journal of Essential Oil Research*, 2009, Vol. 21, Issue 4, pp. 363-366
12. Yassine El Atki, Imane Aouam, Fatima Elkamari, Abdelkader Gouch, Badiaa Lyoussi Antibacterial efficacy of Thymol, Carvacrol, Eugenol and Menthol as alternative agents to control the growth of nosocomial infection-bacteria // *J. Pharm. Sci. & Res.*, 2019, Vol. 11, № 2, pp. 306-309
13. Yazdani M, Jookar kashi F, Dashti zadeh Z. Evaluation of Antimicrobial and Antioxidant Activity of Essential Oil of *Mentha piperita* L. // *Iran J. Med. Microbiol.*, 2019, Vol. 13, N 3, pp. :210-219
14. Sugandhi B., Bai G. Antimicrobial Activity of *Mentha arvensis* L. (Lamiaceae). // *Journal of Advanced Laboratory Research in Biology*, 2011, Vol. 2, N 1, pp. 8-11.
15. Wang T.-H., Hsia S.-M., Wu C.-H., Ko S.-Y., Evaluation of the Antibacterial Potential of Liquid and Vapor Phase Phenolic Essential Oil Compounds against Oral Microorganisms // *PLoS ONE*, 2016, Vol. 11, N 9, pp. 83-87
16. Hamdy Shaaban Essential oil a antimicrobial agents – efficacy, stability and safety issues for food application // *Essential Oils - Bioactive Compounds, New Perspectives and Applications*, 2020, N 1, pp. 67-92
17. Elad Landau, Roni Shapira Effects of Subinhibitory Concentrations of Menthol on Adaptation, Morphological, and Gene Expression Changes in Enterohemorrhagic *Escherichia coli* // *Appl. Environ. Microbiol.*, 2012 Vol.78, N 15, pp.5361-5367.
18. Mei-Lin Tsai , Chin-Tung Wu, Tsen-Fang Lin , Wei-Chao Lin Chemical Composition and Biological Properties of Essential Oils of Two Mint Species // *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 2013, Vol. 12, N 4, pp. 577-582

19.Muntean D, Licker M, Alexa E, Popescu I. Evaluation of essential oil obtained from *Mentha piperita* L. against multidrug-resistant strains // Infection and Drug Resistance, 2019, Vol. 12, pp. 2905-2914

20.Marwa C, Fikri-Benbrahim K, Ou-Yahia D, Farah A. African peppermint (*Mentha piperita*) from Morocco: Chemical composition and antimicrobial properties of essential oil // J. Adv. Pharm. Technol. Res., 2017, Vol.8, pp.86-90

Информация об авторах

S.V. Ismayilova – researcher Laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

Information about the authors

C.B. Исмайлова – научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Латафат Муса гызы Магеррамова

*Азербайджанский государственный университет нефти и строительства, Баку,
Азербайджан, latafat62@mail.ru*

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области определения органических соединений методом кондуктометрического титрования. Показаны основные закономерности этого метода, а также виды кондуктометрического метода анализа.

Ключевые слова: кондуктометрия, титрование, соли, основания, кислоты, электропроводность

Latafat M. gizi Maharramova

Azerbaijan State University of Oil and Construction, Baku, Azerbaijan, latafat62@mail.ru

APPLICATION OF THE CONDUCTOMETRIC METHOD TITRATIONS IN BIOMEDICINE

Abstract. The results of studies in the field of determination of organic compounds by conductometric titration are presented. The main regularities of this method are shown, as well as the types of the conductometric method of analysis.

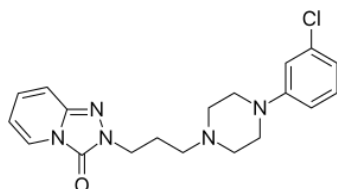
Keywords: conductometry, titration, salts, bases, acids, electrical conductivity

Кондуктометрия (от англ. *conductivity* – электропроводность) представляет собой совокупность электрохимических методов анализа, основанных на измерении электропроводности растворов. Этот метод применяется для определения концентрации растворов солей, кислот, оснований, для контроля состава некоторых промышленных растворов. Кондуктометрический анализ основан на изменении концентрации вещества или химического состава среды в межэлектродном пространстве; он не связан с потенциалом электрода, который обычно близок к равновесному значению. Кондуктометрия включает прямые методы анализа (используемые, например, в солемерах) и косвенные (например, в газовом анализе) с применением постоянного или переменного тока (низкой и высокой частоты — *низкочастотное титрование, высокочастотное титрование*), а также хронокондуктометрию.

Анализ значений молярной подвижности ионов позволяет сформулировать следующие правила: 1) При равных концентрациях электрическая проводимость растворов сильной кислоты или сильного основания больше электрической проводимости растворов их солей; 2) При равных концентрациях электрическая проводимость раствора слабой кислоты меньше электрической проводимости её соли. Поэтому при титровании растворов кислот растворами оснований в точке эквивалентности наблюдается существенное снижение электрической проводимости.

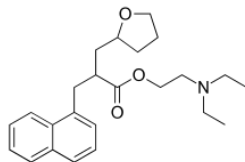
Кондуктометрическое титрование также используют в биомедицине для определения органических соединений. Так, целью работы [1] явилось кондуктометрическое определение тразодона гидрохлорида с двумя осаждающими реагентами; Были исследованы реинекат аммония и тетрафенилборат натрия. Образовавшиеся ионные ассоциаты исследовали кондуктометрически для определения продуктов растворимости и других функций, связанных с процессом осаждения тразодона гидрохлорида. Кроме того, были проведены два новых способа по обнаружению точки эквивалентности. В данном исследовании обработка данных проводилась с использованием численной дериватизации (второй производной) и

алгоритма Больцмана. Несмотря на то, что описанные процедуры позволили определить гидрохлорид тразодона в диапазоне 2-14 мг с использованием обоих реагентов, он менее чувствителен, чем указанный метод, но имеет больше преимуществ в простоте, низкой стоимости, относительно короткое время анализа и прямой анализ с хорошим выходом от 100,01% до 100,07% с относительным стандартным отклонением менее 2%. Авторы установили, что эти методы были проверены и успешно применены для определения тразодона гидрохлорида в таблетках Trittico®. Полученные результаты статистически сравнивали с результатами официального метода, применяя t-критерий и F-значение при доверительном уровне 95%, и не наблюдалось существенной разницы в отношении точности и прецизионности.

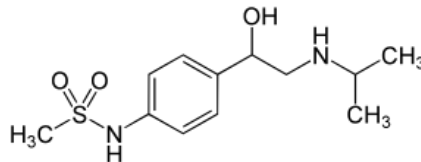


тразодон – антидепрессант

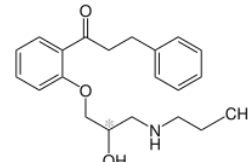
Описан простой, точный, быстрый и недорогой кондуктометрический метод определения нафтидрофурила оксалата, пропafenона HCl и соталолола HCl в чистом виде и в фармацевтических препаратах с использованием нитрата серебра [2]. Метод основан на осаждении ионов оксалата или хлорида, поступающих из указанных препаратов, ионами серебра с образованием оксалата серебра или хлорида серебра, а электропроводность раствора измеряется как функция объема титранта. Исследуемые препараты оценивали в бидистиллированной воде в диапазоне 1-15 мг. Были установлены различные экспериментальные условия, и полученные результаты показали хорошее извлечение с относительным стандартным отклонением 0,909, 0,955 и 0,983 для нафтидрофурила, пропafenона и соталолола соответственно. Предложенные процедуры были успешно применены для анализа этих препаратов в их фармацевтических составах. Результаты были выгодно сопоставимы с официальными или эталонными методами.



нафтидрофурил

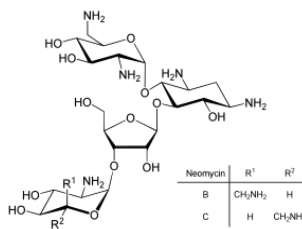


соталолол



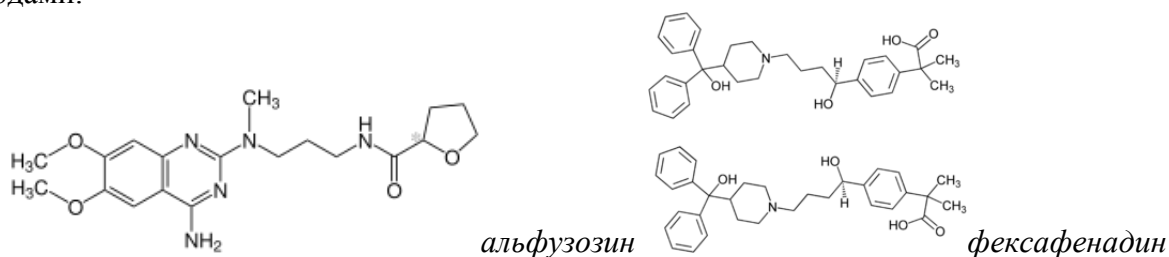
пропafenон

Определение неомицина трисульфата (НМС) в лекарственной форме (Неокс и Неосол) проводили методом капиллярного изотахофореза (КИТФ) с кондуктометрическим детектированием [3]. Для изотахофоретического разделения НМС были испытаны следующие электролиты: начальный: 10 ммоль/дм³ ацетата натрия + 0,08 % гидроксиэтилцеллюлозы (ГЭЦ) и уксусная кислота до pH = 5,5, и конечный: 10 ммоль/дм³ β-аланина. Калибровочная кривая была линейной в диапазоне от 10,00 мг/дм³ до 100,00 мг /дм³ с LOD = 5,69 мг/дм³ и LOQ = 18,96 мг/дм³. Результаты сравнивали с кондуктометрическим определением НМС с молибдатом аммония (VI), нитратом серебра (V) и солью Рейнеке. Хорошая точность была получена при кондуктометрическом титровании NMS солью Рейнеке, извлечения были следующими: 100 % (RSD = 1,99 %); 96,17% (ОСД = 2,10%) и 95,22% (ОСД = 1).

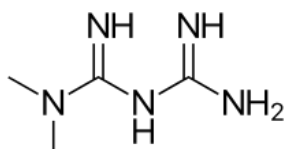


неомицин – антибиотик

Описан простой, точный и недорогой кондуктометрический метод определения альфузолина гидрохлорида и фексофенадина гидрохлорида в чистом виде и фармацевтических препаратах с использованием тетрафенилбората натрия [4]. Метод основан на образовании ионно-ассоциативного комплекса катионов, происходящих из указанных препаратов, с анионами тетрафенилбората, и измеряется электропроводность раствора в зависимости от объема титранта. Оценивались различные экспериментальные условия. Описанные методики позволили определить исследуемые препараты в бидистиллированной воде в пределах 2,13–10,65 и 2,50–13,45 мг альфузолина гидрохлорида и фексофенадина гидрохлорида соответственно. Статистическая обработка экспериментальных результатов показывает, что метод точен и точен. На точность метода указывает отличное извлечение 99,85-102,49 и 99,80-100,48% для альфузолина гидрохлорида и фексофенадина гидрохлорида соответственно, а точность подтверждается низким относительным стандартным отклонением <3,04%. Затем метод был успешно применен к фармацевтическим препаратам, предложенный метод обеспечивает высокую степень точности и прецизионности по сравнению с потенциометрическими фармакопейными методами.



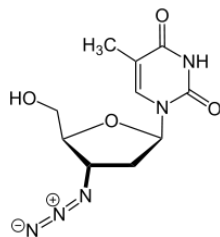
В работе [5] представлен лабораторный эксперимент по количественному определению количества гидрохлорида метформина в таблетке. Количественное определение проводили путем оценки хлорида азотнокислым серебром. Титрование и конечную точку отслеживали кондуктометрическим титрованием, а также потенциометрическим и визуальным методом Фольгарда. Кроме того, была рассчитана теоретическая проводимость раствора гидрохлорида метформина при добавлении известных объемов титранта с использованием данных о предельной проводимости для каждого из ионов, представленных в литературе. Для моделирования кондуктометрического титрования рассчитанные значения электропроводности строили в зависимости от объема добавленного нитрата серебра. Сравнение методов проводится для определения наилучшего метода мониторинга, которым является кондуктометрия для определения точки эквивалентности метформина гидрохлорида с $0,99 \pm 0,03$ в соответствии с относительным стандартным отклонением (% RSD). Смоделированные кривые титрования адекватно описывают полученные экспериментальным путем результаты. Кондуктометрическое титрование является лучшим методом количественного определения, так как оно показывает меньшую дисперсию между полученными результатами и имеет самое высокое соответствие между результатами. Их применение показано посредством анализа и моделирования кондуктометрического титрования.



метморфин – сахар понижающее средство

Сообщается [6], что ионы металлов играют ключевую роль в живых системах и используются для выполнения различных физиологических функций в нашем организме. Известно, что комплексообразование лекарств с ионами металлов влияет на биодоступность и другие фармакокинетические свойства лекарств. В настоящей работе методом кондуктометрии и спектрофотометрии изучено комплексообразование двух незаменимых

катионов, Mg^{2+} и Ca^{2+} , с зидовудином (АЗТ), первым одобренным антиретровирусным препаратом против вируса иммунодефицита человека (ВИЧ). Графики молярной проводимости в зависимости от молярного отношения $[AZT]/[M^{2+}]$, метод непрерывного изменения Дюбуа и метод молярного отношения показали, что стехиометрия составляет 1:1 ($M^{2+}:AZT$) для обоих катионов. Комплексы иона металла с АЗТ, образованные азотом азидной группы, далее определяли жидкостной хроматографией-масс-спектрометрическим анализом. Константы образования комплексов, оцененные методом проводимости и методом Роуза-Драго, хорошо согласуются. Значения термодинамических параметров (ΔH и ΔS) образования комплексов получали из графиков Вант-Гоффа. Результаты показали, что обе реакции комплексообразования были самопроизвольными, эндотермическими и энтропийно стабилизированными.



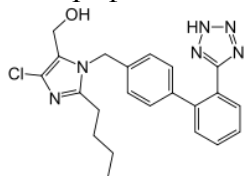
зидовудин – препарат анти-ВИЧ

Разработан метод кондуктометрического титрования для определения свободных органических кислот в плодах аниса [7]. Проводили прямое кислотно-основное титрование свободных органических кислот, в качестве титранта использовали стандартизированный водный раствор гидроксида натрия. Конечную точку титрования фиксировали кондуктометрическим электродом. Калибровочная кривая оказалась линейной в диапазоне концентраций 0,0112-0,0332 мг/см³ ($r^2 = 0,9992$). Было обнаружено, что процент восстановления находится в диапазоне 98,61-101,25%. Внутрисуточная и междусуточная точность составила 1,32% и 1,62% соответственно. Метод оказался точным и прецизионным, имея относительное стандартное отклонение менее 2%. Разработанный метод прошел статистическую валидацию на соответствие рекомендациям ГФУ. Предлагаемый способ прост, удобен.

Мембраны, состоящие из метилполиметакрилатного или коллодиевого носителя, содержащего малорастворимые неорганические или органические кислоты, могут быть использованы для детектирования по конечной точке при кислотно-основном титровании в высокопроводящих средах [8]. Мембрана коллодий + $Na_3[As(Mo_3O_{10})_4] \cdot nH_2O$ + Na-AlaSSion CS является очень хорошим кондуктометрическим сенсором, если ее предварительно обработать для образования молибденовой кислоты. Скачок проводимости с этой мембраной начинается при pH ~ 7 и позволяет проводить титрование сильной кислоты до концентрации $10^{-4}M$ в высокопроводящей среде. Подобные мембраны, содержащие некоторые органические кислоты, такие как бензойная, о-хлорбензойная и о-фталевая, также ведут себя как кондуктометрические датчики, давая изменение проводимости при значении pH, которое зависит от константы диссоциации используемой органической кислоты и от того, как она взаимодействует с поддерживающей и используемой проводящей среды.

Лозартан — антигипертензивный препарат, утративший патентную защиту в 2010 г. и, следовательно, доступный в форме дженерика. Последнее мотивировало поиск быстрого и точного альтернативного метода. В работе [9] описано простое кондуктометрическое титрование в водной среде для анализа лозартана в фармацевтических препаратах. На первом этапе титрования происходит протонирование лозартана с образованием белого осадка, что приводит к медленному увеличению проводимости. По завершении стадии протонирования происходит резкое увеличение проводимости, которое, как было установлено, связано с наличием избытка кислоты. Титриметрический метод был применен для определения лозартана в фармацевтических продуктах, и его результаты сопоставимы со значениями, полученными с использованием хроматографического метода, рекомендованного Фармакопеей США. Относительное стандартное отклонение для

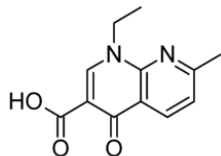
последовательных измерений раствора лозартана с концентрацией 125 мг/л ($2,71 \times 10^{-4}$ моль/л) составляло примерно 2%. Исследование восстановления в образцах таблеток колебалось от 99 до 102,4%. Процедура быстрая, простая и представляет собой привлекательную альтернативу количественному определению лозартана в рутинных анализах. Кроме того, в нем не используются органические растворители, сводится к минимуму риск воздействия на оператора, а переработка отходов проще по сравнению с классическими хроматографическими методами.



лозартан – антигипертензивный препарат

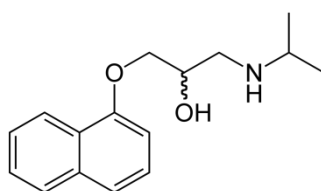
В обзоре [10] представлены принципы кондуктометрических измерений в ионных средах и эквивалентные электрические схемы различных конструкций для кондуктометрических измерений. Эти типы измерений были впервые применены для мониторинга биокаталитических реакций. Затем представляется и подробно рассматривается использование кондуктометрических микропреобразователей в случае обнаружения загрязняющих веществ для мониторинга окружающей среды. Кондуктометрические биосенсоры имеют преимущества перед другими типами преобразователей: они могут быть изготовлены с использованием недорогой тонкопленочной стандартной технологии, электрод сравнения не требуется, а измерения в дифференциальном режиме позволяют устранить множество помех. Спецификации, полученные для обнаружения различных пестицидов, гербицидов и ионов тяжелых металлов, основанные на ингибировании ферментов.

Десять ионов металлов, а именно Fe (III), Cr (III), La (II), Sn (II), Co (II), Ba (II), Pd (II), Ti (II), Sr (II) и Zr(IV) были выбраны для выяснения их взаимодействия с налидиксовой кислотой (НК) с использованием потенциометрических и кондуктометрических методов [11]. Определены константы ионизации лиганда и устойчивости комплексов, полученных при $25 \pm 1,0$ °C и ионной силе 0,01 М NaCl в 25 % (об./об.) в водно-этанольном растворе в зависимости от лиганда или ионов металлов, а также стехиометрии комплексов.



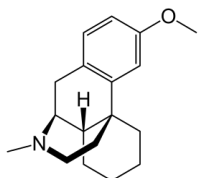
налидиксовая кислота

В работе [12] предложено кондуктометрическое титрование пропранолола гидрохлорида в фармацевтических препаратах с использованием нитрата серебра в качестве титранта. Метод основан на образовании нерастворимой соли (AgCl) между хлоридом молекулы гидрохлорида пропранолола и ионами Ag(I) титранта AgNO₃. Исследовано влияние концентраций ПРОП-AgNO₃ и интервала времени между последовательными добавлениями титранта на форму кривой титрования. Полученные извлечения для четырех образцов колебались от 96,8 до 105%. Предложенный метод был успешно применен для определения пропранолола гидрохлорида в нескольких фармацевтических препаратах, при этом результаты с доверительной вероятностью 95 % близки к результатам, полученным с использованием официального спектрофотометрического метода



пропранолол

Для определения противокашлевого препарата декстрометорфана (Декс) было использовано простое и точное кондуктометрическое титрование, в котором определяли тетрафенилборат натрия (NaTPB), кремнийвольфрамовую кислоту (СТА), фосфорновольфрамовую кислоту (РТА), фосфомолибденовую кислоту (РМА) и реинекат аммониевой соли (RAS). используются в качестве титрантов [13]. Образовавшиеся ионы-ассоциаты исследовали кондуктометрически для определения стехиометрических соотношений и продуктов растворимости. Предложенная методика применена для определения Декс в чистом виде и фармацевтических препаратах с высокой точностью и прецизионностью.



декстрометорфан – противокашлевый препарат

Применение метода кондуктометрического титрования для определения органических соединений в фармацевтической практике также рассматривалось в работах [14-16].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Fathy S., Attia Kh., Ragab S. Conductometric Titration for Determination of Trazodone Hydrochloride and Solubility Products of its Ion-Associated Complex Species // Journal of Advanced Pharmacy Research. 2018. Vol. 2, N 2. pp. 112-122
2. Ayad M., Hisham A., Hosai M. Conductometric titration method for determination of naftidrofuryl oxalate, propafenone HCl and sotalol HCl using silver // European Journal of Chemistry. 2012. Vol. 3, N 3. pp. 332-336
3. Kurzawa M., Jastrzebska A., Szlyk E. Application of isotachophoretic and conductometric methods for neomycin trisulphate determination // Chemical Papers- Slovak Academy of Sciences. 2009. Vol. 63, N 3. pp. 255-260
4. Safwan A., Khateeb M. Conductometric Titration Method for Determination of Alfuzosin Hydrochloride and Fexofenadine Hydrochloride Using Sodium Tetraphenylborate // Conductometric and HPLC methods. 2013. N 3. pp. 421-426
5. Obaya Valdiviya A., Osorio C., Rodriguez-Vargas Y. Conductometric Titration of Metformin Hydrochloride: Simulation and // Journal of Chemistry and Chemical Engineering. 2019. Vol. 13, N 2. pp. 128-134
6. Priyanka Sh., Shah J., Sanyal M. Conductometry, Spectrophotometry and Mass Spectrometric Investigation of Mg(II) And Ca(II) Complexes with an Antiretroviral Drug, Zidovudine // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. 2018. Vol. 31, N 3. pp. 423-433
7. Umarov U.A., O.Yu. Maslov, Kolisnyk S.V. Development And Validation Of The Conductometric Titration Method Of Quantitative Determination Of Free Organic Acids In The Anise Fruits // European Journal of Molecular and Clinical Medicine. 2020. Vol. 7, N 3. pp. 3874-3883
8. Chergariu L., Liteanu C. Conductometric titration with indicating resistance -IV. The use of membranes with some organic and inorganic acids as active components, for HCl titration in a highly conducting medium // Talanta. 1978. Vol. 25, N 1. pp. 9-14
9. Rossini P., Felix F., Auges L. A simple and precise conductometric method for the determination of losartan in pharmaceutical products // Central European Journal of Chemistry. 2012. Vol. 10, N 6. pp. 1842-1849
10. Renault N., Dzyadevich S.V. Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring // Sensors. 2008. Vol. 8, N 4. pp. 2569-2588
11. Farghaly O.A., Al-Saidi H.M., Naggar A. Metal Complexes and Determination of Nalidixic Acid by Potentiometric and Conductometric Methods // International Journal of Electrochem. Sciences. 2017. N 12. pp. 9865-9881

- 12.Sartori E., Barbosa N., Faria R. Conductometric determination of propranolol hydrochloride in pharmaceuticals // *Eclética Química*. 2011. Vol. 36, N. 1. pp. 110-122
- 13.Elmorsy Kh., H. Hassan, Mohamed G. Conductometric determination of Dextromethorphan hydrobromide // *Analytical Chemistry Indian Journal*. 2010. Vol. 10, N 2. pp. 134-140
- 14.Albratty M., Muravzin H., Almanaa A. Quantitative Conductometric Determination of Sitagliptin, Linagliptin, Vildagliptin and Alogliptin by Applying the Concept of Drug-Metal Ion Interaction // *Oriental Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 35, N 5. pp. 1597-1604
- 15.Mirelat S., Forizsb R. Conductometric method for the quantitative analysis of Pb(II) and Cd(II) with 2-mercapto-5-R-amino-1, 3, 4-thiadiazole derivatives // *Journal of Farmaceutical and Biomedical Analysis*. 1998. Vol. 18, N 1-2. pp. 83-91
- 16.Albratty M., Hashem H., Noureldeen A. Conductometric determination of the antihistaminic diphenhydramine hydrochloride using silver nitrate as a titrant // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2015. Vol. 7, N 3. pp. 72-78

Информация об авторе

Л.М. Магеррамова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология неорганических веществ» АГУНП.

Information about the author

L.M. Magerramova – Ph.D., associate professor of the department "Technology of inorganic substances" ASUOI.

*Эльдар Гусейнгулу оглу Мамедбейли*¹, *Вафа Гидаят гызы Бабаева*²

^{1,2} *Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан, elder_memmedbeyli@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Эльдар Гусейнгулу оглу Мамедбейли, elder_memmedbeyli@mail.ru

ИМИДАЗОЛИНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ ДОБАВОК К ТОПЛИВАМ И МАСЛАМ

Аннотация. Показаны результаты исследований в области применения имидазолинов и комплексов на их основе в качестве добавок к топливам и маслам. Рассмотрены перспективы применения имидазолиновых комплексов в качестве антидепрессаторов, антиоксидантов и др. добавок

Ключевые слова: имидазолины, добавки к топливам и маслам, антидепрессаторы, антиоксиданты

*Eldar H. oglu Mammadbayli*¹, *Vafa G.gizi Babayeva*²

^{1,2} *Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

¹ *elder_memmedbeyli@mail.ru*

² *nuraybabayeva@mail.ru*

Corresponding author: Eldar H. oglu Mammadbayli, elder_memmedbeyli@mail.ru

IMIDAZOLIN COMPLEXES AS ADDITIVES TO FUELS AND OILS

Abstract. The results of studies in the field of application of imidazolines and complexes based on them as additives to fuels and oils are shown. The prospects for the use of imidazoline complexes as antidepressants, antioxidants, and other additives are considered.

Keywords: imidazolines, fuel and oil additives, antidepressants, antioxidants

Имидазолины также находят широкое применение в качестве присадок к топливам и маслам. Так, в патенте [1] предложена моющая добавка на основе имидазолина, полученного реакцией карбоновой кислоты с полиамином, для топлив для двигателя внутреннего сгорания или смазочного масла в качестве композиции, подходящей для уменьшения отложений в двигателе внутреннего сгорания. Кроме того, имидазолин дополнительно комбинируют с сульфоновой кислотой для получения детергента для топлива с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Синтезированы и испытаны два карбоновых диспергатора имидазолиновой структуры с целью улучшения характеристик двигателя за счет снижения отложений в топливном контуре [2]. Характеристика диспергаторов была произведена путем определения аминного азота. Их оценивали путем измерения стабильности суспензии и скорости седиментации наноразмерных металлических порошков железа и меди на приборе Turbiscan Lab. Стабильность суспензии увеличивается с увеличением содержания аминного азота в диспергаторах аналогичной структуры. Увеличение содержания добавки от 0 до 100 ppm улучшает стабильность суспензии. Показано, что карбоксильные соединения имидазолиновой структуры могут быть использованы в качестве диспергаторов дизельного

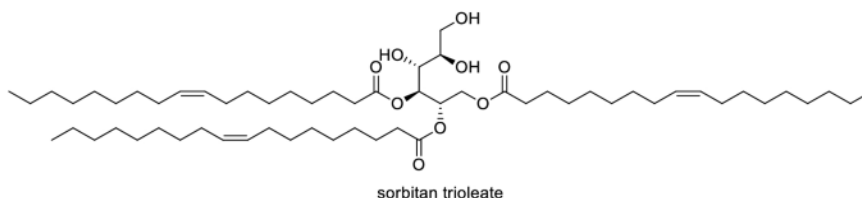
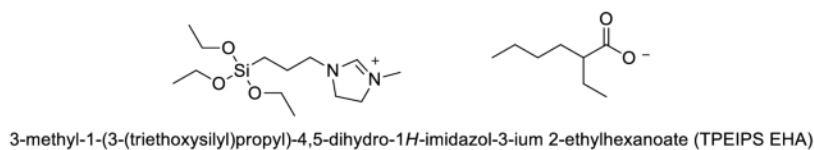
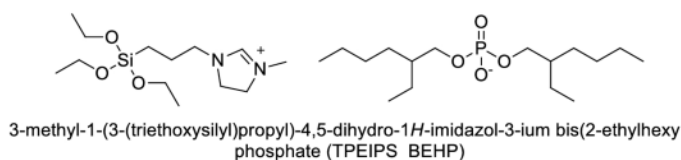
топлива, при этом диспергирующие свойства проявляются тем сильнее, чем выше содержание аминного азота.

В работе [3] осуществлен синтез аминоэтилимидазолинов жирных кислот хлопкового масла с диэтилентриамином с помощью ультразвукового устройства, создающего эффект кавитации. Выход имидазолинов составил 90-95%. Исследовано влияние синтезированных имидазолинов на смазывающие свойства малосернистых дизельных топлив, обладающих низкими смазывающими свойствами. Результаты показали, что синтезированные имидазолины в концентрациях 200-250 ppm могут применяться в качестве присадок, улучшающих смазывающие свойства дизельных топлив.

В другой работе [4] изучено влияние amino- и гидроксэтилимидазолинов нефтяных кислот на антистатические свойства и смазывающую способность дизельного топлива. Исследования показали, что при повышении температуры кипения нефтяных кислот фракций влияние имидазолинов на антистатические свойства и смазывающую способность дизельного топлива снижается. Кроме того, известно, что влияние аминоэтилимидазолинов нефтяных кислот на антистатические свойства и смазывающую способность дизельного топлива лучше, чем влияние гидроксэтилимидазолинов. При их добавлении в дизельное топливо, антистатический эффект со временем усиливается.

Сообщается [5], что amino- и гидроксэтилимидазолины на основе фракций природных нефтяных кислот, кипящих в интервале 140-160°C, 160-180°C, 180-200°C, а также кислот хлопкового, подсолнечного и кукурузного масел исследованы в качестве добавок для гидроочищенного дизельного топлива. Установлено, что влияние amino- и гидроксэтилимидазолинов нефтяных кислот увеличивается, когда температура их кипения увеличивается. Выявлено, что влияние имидазолинов растительных масел на удельную электропроводность уменьшается в следующем порядке: ЖК подсолнечного масла-аминоэтилимидазолины > ЖК кукурузного масла-AminoEIM > ЖК хлопкового масла-AminoEIM > ЖК подсолнечного масла-HydroxyEIM > ЖК кукурузного масла- HydroxyEIM кукурузы > ЖК хлопкового масла- HydroxyEIM. С другой стороны, результаты показывают, что имидазолины нефтяных кислот обладают лучшими антистатическими свойствами, чем имидазолины кислот растительного масла. Концентрация имидазолинов нефтяных кислот составляет 75 ppm для того чтобы соответствовать современным требованиям ($SEC \geq 150$ пСм/м), однако для кислот растительного масла эта величина составляет 100-150 ppm.

В работе [6] осуществлен синтез новых, смешивающихся с маслом, многофункциональных ионных жидкостей (ИЖ) на основе имидазолина, функционализированных силаном, с целью применения в качестве присадки к смазочным маслам, не содержащие галогенов, серы и фосфора, для замены обычных присадок (ZDDP, MoDTC и т. д.), для которых есть экологические проблемы. Эти ИЖ были приготовлены в различных концентрациях и в течение короткого времени оказались смешиваемыми с маслом. Эта стабильность была улучшена до более года при использовании триолеата сорбитана в качестве добавки-эмульгатора. Эти присадки хорошо зарекомендовали себя в снижении трения и износа при исследовании контактов сталь-сталь при концентрации 5% по весу, с улучшениями для смеси, содержащей TPEIPS ВЕНР, до 39% и 53%, соответственно, по сравнению с базовым маслом. Анализ СЭМ и ЭДС показывает образование трибопленки, богатой фосфором и кислородом, для этих комбинаций. Эти ИЖ были дополнительно испытаны для определения их влияния на такие свойства, как вязкость, термическая стабильность, совместимость с эластомерами и противовспенивающими свойствами.



Сообщается [7], что алкилимидазолины использовались в широком диапазоне промышленных составов для различных применений. Этоксильированные алкилимидазолины с соответствующей степенью этоксилирования могут быть использованы в качестве антиоксидантов и замедлителей образования перекисей в результате окисления в углеводородных средах. В данной работе показано, что этоксилированные имидазолины более эффективны в углеводородных средах по сравнению с эталонными антиоксидантами. Согласно результатам экспериментов, этоксилированные алкилимидазолины (12 моль ЭО) в качестве антиоксиданта оказались вдвое эффективнее диалкилдитиофосфорной кислоты цинка.

В связи с запросами на изучение экологически чистых и многофункциональных присадок к смазочным материалам, три новых производных тиadiaзола имидазолинового типа получают и используют в качестве смазочных добавок в двух биоразлагаемых базовых компонентах, рапсовом масле и синтетическом дизэфире, соответственно, и их трибологические характеристики тестируются с использованием четырехшарикового тестера [8]. Для дальнейшего понимания их трибологического поведения была применена спектроскопия рентгеновской абсорбционной ближней краевой структуры (XANES) для анализа термоплёнок и трибоплёнок, полученных из этих добавок в двух базовых компонентах. Трибологические испытания показывают, что все эти производные тиadiaзола эффективно снижают износ синтетических дизэфиров, и производное SIB (производное тиadiaзола типа стеариновой кислоты-имидазолина) лучше, чем производное OIB (производное тиadiaзола типа олеиновой кислоты-имидазолина) и производное DIB (производное тиadiaзола типа лауриновой кислоты-имидазолина) в снижении трения при высоких концентрациях добавок. Но эти производные почти не улучшают трибологические характеристики рапсового масла. Согласно спектрам XANES, термоплёнки, сформированные в двух базовых компонентах, состоят в основном из сульфата железа и адсорбированного органического сульфида. Эти производные также легко окисляются до высоковалентного сульфата в рапсовом масле в процессе натирания, а сульфат железа является основным компонентом этих трибоплёнок. Но в синтетическом дизэфире трибоплёнки в основном состоят из сульфида железа, и примечательно, что трибоплёнка, образованная производным SIB при 1,0 мас. % состоит из сульфида железа и дисульфида железа. В условиях экстремального давления эти производные легко реагируют с металлической поверхностью с образованием сульфида железа в кользовом масле. Но в синтетическом дизэфире адсорбированный органический сульфид является основным компонентом этих плёнок. Базовый компонент оказывает большое влияние на состав этих реакционных плёнок, поэтому трибологические свойства этих производных различны для двух базовых компонентов.

В патенте [9] алкоксилированные производные имидазолина – имидазо-оксазолы предложены в качестве многофункциональных композиционных присадок к топливам, используемым в двигателях внутреннего сгорания, в частности двигателях с искровым зажиганием, в смеси, по крайней мере, с одним соединением, выбранным из группы, образованной детергентно-диспергирующими соединениями, и, по крайней мере, с одним соединением, выбранным из группы, образованной детергентно-диспергирующими соединениями. минеральными или синтетическими смазочными маслами и полигликолями, растворимыми в указанных топливах.

Предложены новые композиционные присадки для использования в смазочных материалах и жидких топливах [10,11]. Эти соединения были получены на основе имидазолинов и производных янтарной кислоты.

Сообщается [12], что применение низкосернистых дизельных топлив привело к серьезной проблеме снижения смазывающей способности дизельных топлив, и как следствие, выходу из строя топливных насосов. Гидроочищенные дизельные топлива не соответствуют европейским требованиям по показанию смазывающей способности, улучшить которую можно за счёт добавки противоизносных присадок. Показан синтез противоизносных присадок на основе природных кислот выделенных из дистиллятов азербайджанских нефтей. При использовании присадки НФ 4+1,0% на основе аминоксидолина диаметр пятна износа уменьшился от 522 до 298 мкм.

В патентах [13-15] предложены новые имидазолиновые композиции, полученные на основе мононенасыщенной кислоты ряда C₁₀-C₁₇, октадецен-1,18-диовой кислоты или их эфирных производных с первичным или вторичным амином. Также включены производные, полученные восстановлением, кватернизацией, сульфированием, алкоксилированием, сульфатированием и сульфитированием жирного амида. Аминовым реагентом может быть диэтилентриамин или (2-аминоэтил)этаноламин, которые дают амиды или сложные эфиры имидазолина соответственно. Полученные композиции могут быть использованы в качестве антимикробной присадки к топливам и маслам.

Показано [15], что фенольные имидазолины, полученные путем одностадийной конденсации гидрокарбилполиаминофенолов и производных карбониллов, являются эффективными антиоксидантами в смазочных материалах. Эти добавки получают в результате одностадийной реакции с использованием недорогих фенольных аминов и карбонильных соединений. В дополнение к их антиоксидантной активности ожидается, что из-за присутствия циклических имидазолиновых групп они также будут проявлять ингибирующую коррозию и пассивирующую металл активность.

Имидазолиновые соли кислых фосфатов, полученные из гидрокарбилдиолов или смесей гидрокарбилдиолов, являются эффективными многофункциональными добавками, снижающими трение, при включении в различные жидкие углеводородные композиции [16].

Синтезированы аминоксидолины стеариновой и g-линоленовой кислот с выходом 92–93 мас.ч. % с использованием эффекта ультразвуковой кавитации [17]. Полученные имидазолины исследованы в качестве противоизносных присадок к малосернистым дизельным топливам. Обнаружено улучшение смазывающих свойств дизельных топлив при концентрации в них синтезированных имидазолинов 200–250 ppm.

Изучены трибологические свойства двух гидроксил- и азотсодержащих водорастворимых производных имидазолина, бензотриазолсодержащего имидазолина (БМЛ) и каприловокислого имидазолина (СМЛ), и предложены в качестве смазочной присадки к водно-гликолевой смеси [18]. Также были исследованы антикоррозионные свойства. Результаты показывают, что ВМЛ и СМЛ способны значительно улучшить антикоррозионные свойства водно-гликолевой жидкости при добавлении в низкой концентрации, причем эти характеристики ВМЛ лучше, чем у СМЛ. Все присадки показали хорошие противозадирные и противоизносные свойства, а ВМЛ показал лучшие трибологические свойства, чем СМЛ. Кроме того, различие в трибологических и антикоррозионных свойствах этих производных тесно связано с их различной молекулярной структурой. Существует синергетический

трибологический эффект между бензотриазолом и группой имидазолина в трибологических и противоизносных характеристиках. Также было обнаружено значительное улучшение трибологических характеристик BML, связанное с органическими соединениями азота, оксидом железа и т. д. в трибопленке на изношенных поверхностях.

Экологические соображения необходимо принимать во внимание в любом проекте по ремонту и модернизации дорог, например, путем повторного использования асфальтового щебня для производства новых слоев дорожного покрытия. Смеси, содержащие большее количество переработанного асфальтового покрытия, улучшаются за счет добавления омолаживающих добавок. Испытания, проведенные на переработанных асфальтобетонных смесях, содержащих производные имидазолина, подтверждают их пригодность для дорожного покрытия. Установлено, что производные имидазолина улучшает модуль жесткости, износные характеристики и устойчивость к действию воды и отрицательных температур. Полученные параметры при оптимальном содержании добавки соответствовали критериям, установленным для первичного асфальтобетона и других подобных смесей [19].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Pat. 4247300. US. 1978. Imidazoline fuel detergents / B. Bonnazza, H. Holtz /
2. Argesanu C., Bombos D., Vasilevski G. Imidazoline type dispersants for fuels // Revista de Chimie Bucharest Original Edition. 2014. Vol. 65, N 3. pp. 354-357
3. Abbasov V.M., Mammadova T.A., Veliyev Kh. R. Hydroxy- and Aminoethyl Imidazolines of Cottonseed Oil Fatty Acids as Additives for Diesel Fuels // Open Journal of Synthesis. Theory and Applications. 2015. Vol. 4, N 2. pp. 33-39
4. Namazov A.A., Abbasov V.M., Mammadova T.A. The application of amino- and hydroxyethylimidazolines of petroleum acids as multifunctional additives for diesel fuel // Journal of Advances in Chemistry. 2016. Vol. 11, N 10. pp. 3828-3833
5. Kasamanli Kh. H. The Comparative Research of the Antistatic Property of the Amino-And Hydroxyethyl Imidazolines of Petroleum and Oil Acids // International Journal of Engineering Research and Technology. 2016. Vol. 4, N 1. pp. 38-42
6. Pandey P., Somers A., Hait S. Synthesis of Oil Miscible Novel Silane Functionalised Imidazoline-Based ILs as Lubricant Additives: Characterization and Tribological Evaluations // Tribology Letters. 2022. Vol. 70. pp. 25-29
7. Farkhani D., Rezai H., Gholami N. Alkylimidazolines and their ethoxylated derivatives as antioxidants for hydrocarbon products // Journal of Petroleum Science and technology. 2013. Vol. 3, N 2. pp. 1-7
8. Shui L., Zhang G., Chen H. Tribological Characteristics of Three Novel Imidazoline-Type Thiadiazole Derivatives in Colza Oil and Synthetic Diester // Journal of Tribology. 2013. Vol. 134, N 3. pp. 31802-31809
9. Pat. 5472457. US. 1993. Gasoline additives containing alkoxyated imidazo-oxazoles / H. Delhomme, J. Gaillard, P. Mulard, D. Eber /
10. Pat. 007472A2. EP. 1982 Acylated imidazolines and fuel and lubricant compositions thereof / F. Coch, R. Floyd /
11. Pat. 1180693. CA. 1982. Acylated imidazolines and fuel and lubricant compositions thereof / F. Coch, R. Floyd /
12. Назаров И.Г., Алиева С.Г., Ахмедзаде Г.Т. Улучшение смазывающих свойств экологического дизельного топлива присадками, синтезированными на базе нефтяных кислот, полученных из смеси азербайджанских нефтей // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. Т 12. с. 112-118
13. Pat. 9573884B2. US. 2012. Imidazoline amides and derivatives from natural oil metathesis / D. Allen, M. Alonso, R. Bernhardt, A. Brown /
14. Pat. 2012061094. WO. 2012 Fatty amides and derivatives from natural oil metathesis / D. Allen, M. Alonso, R. Bernhardt, A. Brown /

- 15.Pat. 5846917. US. 1997. Phenolic imidazoline antioxidants / M. Halou, A. Horodysky /
16.Pat. 4661271A. US. 1984. Friction reducing, antiwear additives / H. Horodysky, H. Aahjian /
17.Abbasov V.M., Mammadova T.A., Kasamanli Kh. H. Synthesis of imidazolines of fatty acids and their study as additives to diesel fuel // Azerb. Chem. Journal. 2014. N 2. pp. 21-25
18.Liping X., Zhongyi H., Sheng H. Tribological properties study of N-containing heterocyclic imidazoline derivatives as lubricant additives in water-glycol // Tribology International. 2016. Vol. 104. pp. 98-108
19.Jurczak R. Potential of using imidazoline in recycled asphalt pavement / Baltic Journal of Road and Bridge Engineering. 2019. Vol. 14, N 4. pp. 45-49

Информация об авторах

Э.Г. Мамедбейли – доктор химических наук, профессор, зав.лабораторией «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений Института нефтехимических процессов НАНА.

В.Г. Бабаева – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Information about the authors

E.H. Mammadbayli – doctor of chemical sciences chief researcher, head. laboratories Institute of petrochemical processes of ANAS.

V.G. Babayeva – senior researcher laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamage" of ANAS.

Нармин Али гызы Мамедова¹, Вафа Гидаят гызы Бабаева²

^{1,2} *Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

¹ *narmishka@mail.ru*

² *nuraybabayeva@mail.ru*

*Автор, ответственный за переписку: Нармин Али гызы Мамедова,
narmishka@mail.ru*

ПРИМЕНЕНИЕ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Аннотация. Показаны результаты исследований в области применения имидазолинов и комплексов на их основе в качестве катализаторов в различных химических реакциях. Сообщаются основные направления их использования в разработке новых каталитических систем для различных химических процессов.

Ключевые слова: имидазолины, катализаторы химических реакций, лиганды, хиральные катализаторы

Narmin Ali gizi Mammadova¹, Vafa Gidayat gizi Babayeva²

^{1,2} *Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
Baku, Azerbaijan*

¹ *narmishka@mail.ru*

² *nuraybabayeva@mail.ru*

*Corresponding author: Agamaliyeva Durna Babek
durna.agamaliyeva@mail.ru*

APPLICATION OF IMIDAZOLINE COMPLEXES AS CATALYSTS OF CHEMICAL REACTIONS

Abstract. The results of studies in the field of using imidazolines and complexes based on them as catalysts in various chemical reactions are shown. The main directions of their use in the development of new catalytic systems for various chemical processes are reported.

Keywords: imidazolines, catalysts for chemical reactions, ligands, chiral catalysts

Имидазолины и комплексы на их основе также находят широкое применение в качестве катализаторов различных химических реакций. При этом имидазолиновые комплексы выполняют функцию лигандов для каталитических комплексов. Так, в работе [1] отмечается, что левулиновая кислота (LA) является промышленно важным продуктом, который может быть каталитически превращен в ценные химические вещества с добавленной стоимостью. В этом исследовании была предпринята попытка гидротермального превращения глюкозы в левулиновую кислоту с использованием Бренстедовского кислого катализатора ионной жидкости, синтезированного с использованием 2-фенил-2-имидазолина, а сам катализатор был синтезирован в лаборатории с использованием различных анионов (NO_3^- , H_2PO_4^- и Cl^-) и охарактеризован с использованием методов ^1H ЯМР, ТГА и FT-IR спектроскопии. Тренд активности бренстедовских кислых ионных жидких катализаторов был найден в следующем порядке: $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{HPhim}][\text{Cl}] > [\text{C}_4\text{SO}_3\text{HPhim}][\text{NO}_3] > [\text{C}_4\text{SO}_3\text{HPhim}][\text{H}_2\text{PO}_4]$. Максимальный выход левулиновой кислоты 63% был получен при конверсии глюкозы 98% при 180°C и времени реакции 3 часа с использованием катализатора $[\text{C}_4\text{SO}_3\text{HPhim}][\text{Cl}]$ в виде ионной жидкости. Было исследовано влияние различных условий реакции, таких как время реакции,

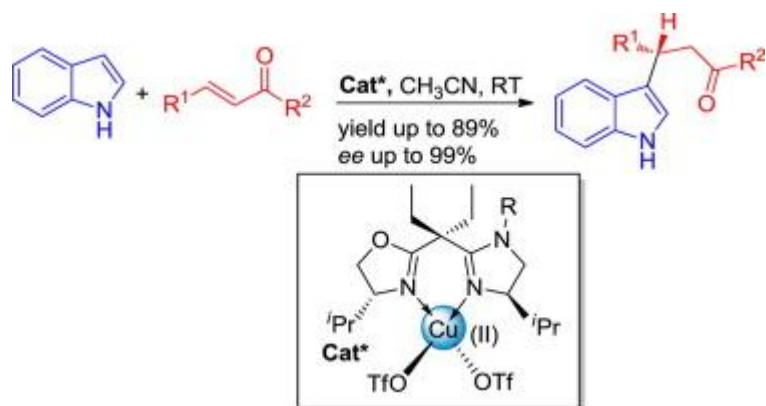
температура, каталитическая структура ионной жидкости, количество катализатора и растворители, на выход ЛА. Возможность повторного использования катализатора наблюдалась до четырех циклов. Это исследование демонстрирует потенциал ионной жидкости на основе 2-фенил-2-имидазолина для превращения глюкозы в важную левулиновую кислоту.

Используя расчеты *ab initio* (B3LYP 6-31G*), геометрия солей диэтила, диметокси и диметиламиноимидазолия была изучена как репрезентативные модели солей имидазолия, несущих гетероатомы, непосредственно связанные с кольцевыми атомами азота звеньев имидазолия [2]. Во всех случаях удалось определить *син*- и *анти*-расположение заместителей. В дополнение к теоретическим исследованиям, одиннадцать диалкоксиимидазолиевых солей были получены путем алкилирования шести 1-гидроксиимидазол-3-оксидов с использованием диметил- или диэтилсульфата в качестве сильных алкилирующих реагентов. Кинетические кислотности этих соединений были изучены путем измерения скорости реакции псевдопервого порядка процесса обмена H/D

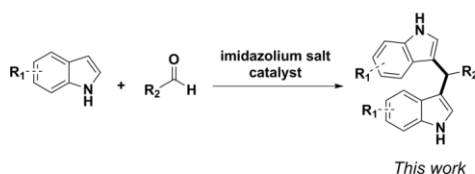
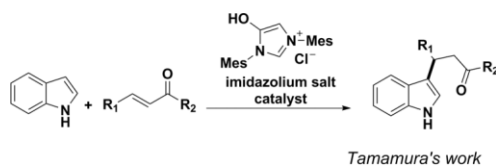
Авторы работы [3] сообщают о разработке универсального и пригодного для повторного использования гетерогенного цинк/имидазольного катализатора. Катализатор извлекается путем простой фильтрации и может быть использован повторно не менее пяти раз, сохраняя свою каталитическую активность. Выщелоченные частицы цинка не были ответственны за наблюдаемый катализ, основанный на тесте горячей фильтрации и анализе ICP-MS. Гетерогенный цинковый катализатор также способствует хемоселективной перэтерификации по сравнению с амидированием.

Результаты работы [4] подтверждают каталитический потенциал имидазольных групп, закрепленных на полимерной основе поливинилимидазола (ПВИ), в реакциях дефосфорилирования с ди- и трифосфоэфирами, способствуя впечатляющему усилению до 10 раз. Авторы предполагают, что имидазольные группы PVI реагируют за счет нуклеофильного катализа (нейтральная форма) с триэфиром фосфата и бифункционально за счет общего кислотно-нуклеофильного катализа (биполярная форма) с диэфиром. Кроме того, PVI может включать реагенты в свои домены за счет гидрофобного и электростатического притяжения, что подтверждает многофункциональность полимера. Кроме того, выраженный мицеллярный катализ наблюдался для реакций, которые, как ни странно, происходят как с катионными, так и с анионными мицеллами, благодаря благоприятным эффектам аппроксимации. Наблюдаемые мицеллярные эффекты подтверждают реакционную способность биполярных частиц. Исходя из псевдофазной модели, реагенты могут встраиваться в мицеллярную фазу, в основном, за счет гидрофобных сил. В целом, авторы подтверждают, что PVI имеет большой потенциал в качестве искусственного фермента, поскольку он подвергается ферментативно-подобным механизмам с элегантно бифункциональным катализом.

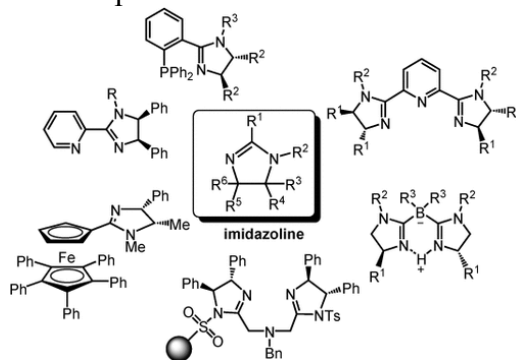
Ряд новых хиральных лигандов с имидазолин-оксазолиновым каркасом был разработан как новый тип несимметричных N,N-бидентатных лигандов [5,6]. Все хиральные лиганды были получены из 2,2-диэтилмалоновой кислоты и энантиомерно чистого (S)-2-амино-3-метил-1-бутанола в четыре стадии с превосходной оптической чистотой. Эти недавно разработанные лиганды эффективно влияют на катализируемое медью энантиоселективное присоединение индола к α,β -ненасыщенным кетонам, образуя соответствующие аддукты с хорошим выходом и высоким энантиомерным избытком. Возможность тонкой настройки этих лигандов играет важную роль в достижении высокой энантиоселективности в асимметричном алкилировании (до 99% ee). Более высокая энантиоселективность реакции может быть связана с активацией и асимметричной индукцией хирального комплекса кислоты Льюиса с металлом, координируемого енонами через согласованный механизм модели связи 1,4-металла.



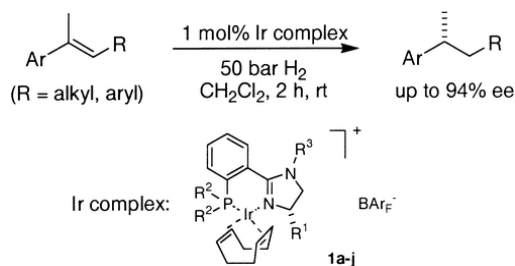
Показано [7], что соли имидазолия катализируют быструю реакцию индолов или нафтола с альдегидами при комнатной температуре с получением бис(индолил)метанов или бис(нафтола)метана с превосходными выходами, и реакция протекает оптимально в дихлорметане без основных добавок. Реакция демонстрирует широкую толерантность к субстрату и происходит за счет нуклеофильной активации индолов и нафтолов посредством взаимодействия катион-π.



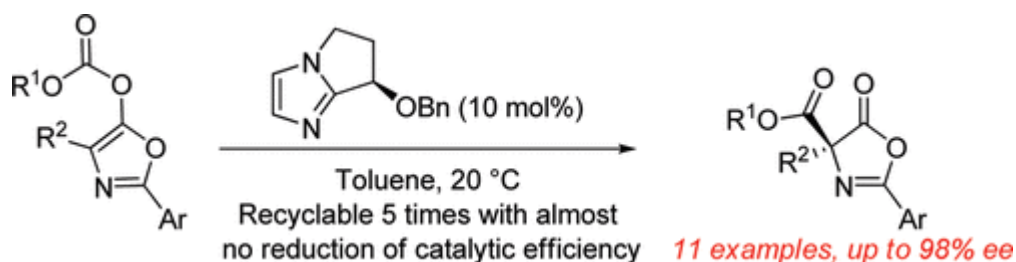
Как важный класс гетероциклических каркасов, 2-имидазолины привлекли внимание химиков, интересующихся природными продуктами, фармацевтической химией, синтетической органической химией, координационной химией и гомогенным катализом. Чтобы удовлетворить потребность в структурном разнообразии, за последние два десятилетия было сообщено о многих эффективных методах получения 2-имидазолинов, а также о модификациях традиционных методов. 2-Имидазолины были разработаны в качестве лигандов в гомогенном катализе для замещения атома азота, что дает возможность тонкой настройки электронного эффекта. В данном обзоре [8] обобщены последние достижения в области синтеза 2-имидазолинов и их применения в гомогенном катализе.



Синтезирован ряд хиральных фосфиноимидазолинов (лигандов РНИМ) с различными заместителями у стереогенного центра, атома азота имидазолинового кольца и атома фосфора [9]. Комплексы иридия, полученные из этих лигандов, были оценены как катализаторы энантиоселективного гидрирования нефункционализированных олефинов. В некоторых случаях наблюдались более высокие энантиомерные избытки, чем с аналогичными фосфино-оксазолиновыми лигандами.

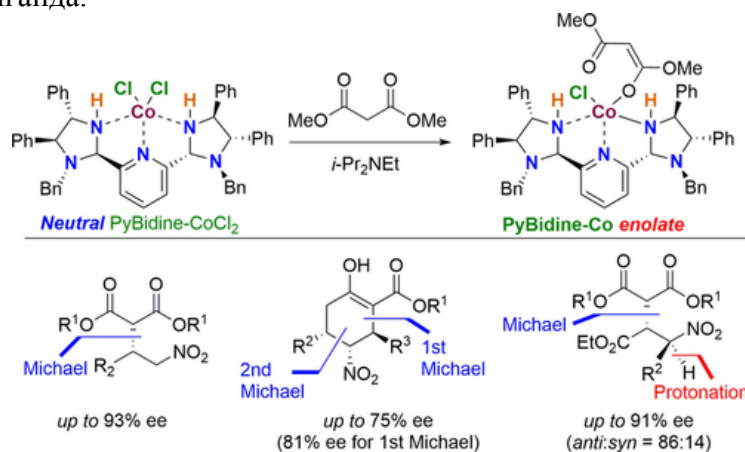


Новый тип хирального бициклоимидазольного нуклеофильного катализатора был рационально разработан, легко синтезирован и успешно применен в асимметричной перегруппировке Стеглиха с выходом от хорошего до превосходного и энантиоселективностью при температуре окружающей среды [10]. Более того, он может быть легко переработан практически без снижения каталитической эффективности. Это первый пример успешного хирального имидазольного нуклеофильного катализатора без участия Н-связи.

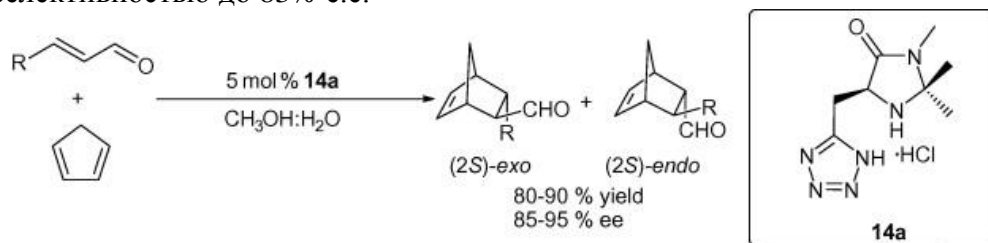


Органокатализ, который в основном изучается в связи с его новыми потенциальными промышленными применениями, также представляет собой химическое явление, связанное с эндогенными процессами. В работе [11] авторы приводят первые доказательства того, что имидазол и производные имидазола обладают холинэстеразоподобными свойствами, поскольку они могут ускорять гидролиз ацетилтиохолина и пропионилтиохолина в зависимости от концентрации. Природные имидазолсодержащие молекулы, такие как L-гистидин и гистамин, проявляют каталитическую активность, сравнимую с активностью самого имидазола, тогда как синтетические молекулы, такие как циметидин и клонидин, менее активны. В используемых экспериментальных условиях кривые протекания реакции были сигмоидальными, и обсуждается рациональное объяснение такого неожиданного поведения, а также механизм катализа. Хотя и косвенно, результаты настоящего исследования свидетельствуют о том, что имидазольные соединения могут нарушать гомеостаз холинергической системы *in vivo*.

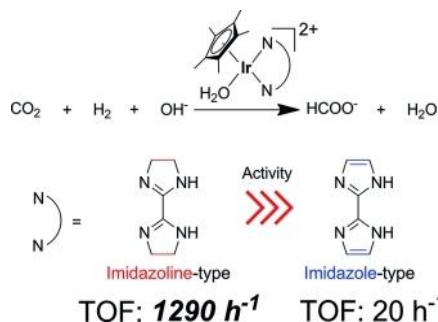
Отмечается [12], что нейтральный комплекс бис(имидазолидин)пиридин (PyBidine)-CoCl₂ проявляет каталитическую активность в реакции Михаэля малонатов с нитроалкенами. Результаты показали, что слабое аминовое основание способствует образованию енолята из нейтрального комплекса, в котором значительную роль играет протон NH имидазолидинового лиганда.



Авторы работы [13] сообщают об исследованиях органокаталитической реакции Дильса-Альдера с использованием различных катализаторов, способных активировать α,β -ненасыщенные карбонильные соединения для реакций с диенами. Структурно-привлекательные катализаторы на основе имидазолинов были использованы в энантиоселективных органокаталитических реакциях Дильса-Альдера. Катализатор обеспечивал получение продуктов со средними выходами и, что более важно, с хорошей энантиоселективностью до 83% e.e.



Показано [14], что новый комплекс, содержащий имидазолиновые лиганды, проявляет намного более высокую каталитическую активность в отношении гидрирования CO_2 , чем обычный комплекс, содержащий имидазольные лиганды. Замена двойной связи в имидазоле на одинарную в имидазолине приводит к 60-кратному увеличению каталитической активности.



Авторы сообщают о недавно разработанных иридиевых катализаторах с электронодонорными имидазолиновыми фрагментами в качестве лигандов для гидрирования CO_2 с образованием формиата в водном растворе. Интересно, что эти новые комплексы способствуют гидрированию CO_2 гораздо более эффективно, чем их имидазольные аналоги, и демонстрируют частоту оборота (TOF) 1290 ч^{-1} для бисимидазолинового комплекса по сравнению с 20 ч^{-1} для бисимидазольного комплекса при 1 МПа и 50°C . Кроме того, гидрирование протекает гладко даже при атмосферном давлении при комнатной температуре. TOF 43 ч^{-1} для бисимидазолинового комплекса сравним с таковым для биядерного комплекса (70 ч^{-1} , самое высокое значение TOF), который включает протон-чувствительные лиганды с боковыми OH -группами во второй координационной сфере. Каталитическая активность комплекса с N -метилированным имидазолиновым фрагментом почти такая же, как у соответствующего аналога пиридилимидазолина. Этот результат и УФ/видимое титрование имидазолиновых комплексов показывают, что высокая активность не связана с депротонированием NH на имидазолине в условиях реакции.

В работе [15] были приготовлены четыре модельных комплекса галопероксидазы оксованадия (IV), связанных с имидазолом. Получены два гетерогенных катализатора путем связывания имидазол-4-карбоновой кислоты или 1-метилимидазол-2-карбоновой кислоты с хлорметилированным полистиролом и последующего взаимодействия этих связанных с полимером лигандов с ванадилсульфатом. Активность катализаторов оценивали при окислении стирола, этилбензола и тиоанизола, облегченном перекисью водорода. Была достигнута максимальная конверсия стирола 99,9 % и этилбензола 10,6 %. Прекрасные превращения тиоанизола (100 %) были получены в мягких условиях комнатной температуры. Гетерогенные катализаторы также оказались пригодными для повторного использования в этой реакции, без заметной потери активности даже после трех

каталитических циклов. Активность галопероксидазы оценивали спектрофотометрически по реакции бромирования фенолового красного до бромфенолового синего.

Применение комплексов имидазолинов и их производных стало объектом исследований также в работах [16-22].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Kumar K., Nukesh K., Upadhyay S. Catalytic Conversion of Glucose into Levulinic Acid Using 2-Phenyl-2-Imidazoline Based Ionic Liquid Catalyst // *Molecules*. 2021. Vol. 26, N 2. pp. 348-351
2. Bartz S., Blumenroder B., Kern A. Hydroxy-1H-imidazole-3-oxides – Synthesis, Kinetic Acidity, and Application in Catalysis and Supramolecular Anion Recognition // *Zeitschrift für Naturforschung B*. 2009. Vol. 64, N 6. pp. 630-638
3. Nakatake D., Yazaki R., Matsushima Y. Transesterification Reactions Catalyzed by a Recyclable Heterogeneous Zinc/Imidazole Catalyst // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2016. Vol. 358, N 15. pp. 2569-2574
4. Orth E.S., Borsoi-Campos R. Multifunctional Imidazole-Derived Polymeric Catalyst for Dephosphorylation Reactions Potentiated by Cationic and Anionic Micelles // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2015. Vol. 27, N 2. pp. 163-168
5. Yamamoto H., Yusuke A. Cu-Oxazoline-Imidazoline Catalyst for Asymmetric Friedel–Crafts Alkylation // *Synfacts*. 2013. Vol. 9, N 9. pp. 987-1002
6. Assem B., Shaidul M., Abdullah I. Highly enantioselective Friedel–Crafts alkylation of indoles with α,β -unsaturated ketones with simple Cu(II)–oxazoline–imidazoline catalysts // *Tetrahedron*. 2013. Vol. 69, N 25. pp. 5185-5192
7. Wang X., Aldrich C. Development of an imidazole salt catalytic system for the preparation of bis(indolyl)methanes and bis(naphthyl)methane // *PLoS One*. 2019. Vol. 14, N 4. pp. 215008-2160128
8. Liu H., Ming D. Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2009. Vol. 351, N 4. pp. 489-519
9. Menges F., Neuburger M., Pfaltz A. Synthesis and Application of Chiral Phosphino-Imidazoline Ligands: Ir-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation // *Org. Lett.* 2002. Vol. 4, N 26. pp. 4713-4716
10. Zhang Z., Fang X., Jia J. Chiral Bicycle Imidazole Nucleophilic Catalysts: Rational Design, Facile Synthesis, and Successful Application in Asymmetric Steglich Rearrangement // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, N 45. pp. 15939-15944
11. Nieri P., Carpi S., Fogli S. Cholinesterase-like organocatalysis by imidazole and imidazole-bearing molecules // *Scientific Reports*. 2017. Vol. 7. pp. 45760-45764
12. Arai T., Limori Y., Shirasugi R. Bis(imidazolidine)pyridine-CoCl₂: A Novel, Catalytically Active Neutral Complex for Asymmetric Michael Reaction of 1,3-Carbonyl Compounds with Nitroalkenes // *Advanced Synthesis and Catalysis*. 2019. Vol. 361, N 16. pp. 3704-3711
13. Hartikka A., Hojabri L., Pratim P. Synthesis and application of novel imidazole and 1H-tetrazolic acid containing catalysts in enantioselective organocatalyzed Diels–Alder reactions. // *Tetrahedron Asymmetry*. 2009. Vol. 20, N 16. pp. 1871-1876
14. Shao X., Onishi N., Tsurusaki A. Efficient Cp*Ir Catalysts with Imidazoline Ligands for CO₂ Hydrogenation // *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2015. N 34. pp. 5591-5594
15. Walmsley R., Tshentu Z. Imidazole-based Vanadium Complexes as Haloperoxidase Models for Oxidation Reactions // *South African Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 63. pp. 95-104
16. Fangwei L., Anis R., Hwang E. Group 11 Metal Compounds with Tripodal Bis(imidazole) Thioether Ligands. Applications as Catalysts in the Oxidation of Alkenes and as Antimicrobial Agents // *Molecules*. 2011. Vol. 16, N 8. pp. 6701-6720

- 17.Kasim M., Nahla G. In-situ Nitrous Acid Generation over Silica Imidazole Catalyst for Dyes Production // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. 2019. Vol. 14, N 2. pp. 247-259
- 18.Rainier J., Cox J., Allwein S. Enol ether–olefin ring closing metathesis using the Grubbs ruthenium imidazole catalyst // Tetrahedron Letters. 2001. Vol. 142, N 2. pp. 179-181
- 19.Heravi M., Tehrani M., Bakhtiari K. A practical Knoevenagel condensation catalysed by imidazole // Journal of Chemical Research. 2006. N 9. pp. 561-562
- 20.Hong X., Kikuchi T., Fujioka H. Influence of imidazole catalysts on electrical properties of epoxy resins cured with acid anhydride // Proceedings of 1998 International Symposium on Electrical Insulating Materials. 1998. 34 p.
- 21.Shahhoseini M., Ghafuri H., Reza-Ismayilli H. Imidazole dicarboxylic acid as a new catalyst for the synthesis of 1,4-dihydropyridines in ball-mill // 21-st International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry. 2017. Vol. 21. pp. 4717-4720
- 22.Pat. 2009129088, WO, 2009 Epoxy-imidazole catalysts useful for powder coating applications / J. Can /

Информация об авторах

Н.А. Мамедова – ведущий научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

В.Г. Бабаева – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Information about the authors

N.A. Mamedova – leading researcher laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" of ANAS.

V.G. Babayeva – senior researcher laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamage" of ANAS.

Ирада Мамед гызы Мамедова¹, Эльмира Ислам гызы Сулейманова²

¹ *Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан, iradatamedova60@mail.ru*

² *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, suleymanova1944@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Мамедова Ирада Мамед гызы, iradatamedova60@mail.ru

ЭКСТРАКТИВНАЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ФАРМАКОЛОГИИ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области экстрактивного спектрофотометрического определения различных органических соединений в фармакологических объектах, в частности лекарствах. Показаны основные экстрагенты, используемые для экстрагирования этих соединений с последующим определением полученного комплекса спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: экстракция, спектрофотометрия, органические соединения, экстрагенты, лиганды, комплексные соединения

Irada Mammad gizi Mammadova¹, El'mira Islam gizi Suleymanova²

¹ *Azerbaijan state university oil and industry, Baku, Azerbaijan, suleymanova1944@mail.ru.*

² *Institute of petrochemical processes of the National academy of sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan, suleymanova1944@mail.ru*

Corresponding author: Mammadova Irada Mammad gizi iradatamedova60@mail.ru

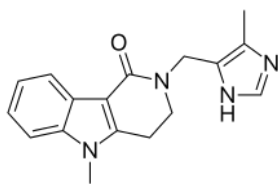
EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRY FOR THE DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN PHARMACOLOGY

Abstract. The results of research in the field of extractive spectrophotometric determination of various organic compounds in pharmacological objects, in particular drugs, are presented. The main extractants used for the extraction of these compounds are shown, followed by determination of the obtained complex by the spectrophotometric method.

Keywords: extraction, spectrophotometry, organic compounds, extractants, ligands, complex compounds

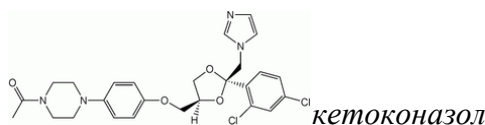
В этой работе нами показаны основные направления использования метода экстрактивной спектрофотометрии для определения органических молекул в фармакологических препаратах. Так, два простых, точных, быстрых и чувствительных метода (А и В) были разработаны для оценки алосетрона в фармацевтической лекарственной форме. Метод А основан на образовании желтого цвета хромогена, из-за реакции гидрохлорида алосетрона с желтым красителем. Комплексы образуются посредством ионной ассоциации препарата с красителями в фосфатном буфере рН 3,6 с последующей их экстракцией в хлороформе, который показывает λ_{max} при 410 нм. Метод В основан на образовании хромогена светло-желтого цвета за счет реакции алосетрона гидрохлорида с красителем метиловым оранжевым, образование ионно-ассоциативных комплексов препарата с красителями в фосфатном буфере рН 3,6 с последующей экстракцией в хлороформе, которая показывает λ_{max} при 422 нм. График поглощения-концентрации является линейным в диапазоне 5-60 мкг/мл для метода А и 50-120 мкг/мл для метода В.

Результаты анализа для обоих методов были подтверждены статистически. Предлагаемые методы точны, экономичны и чувствительны для оценки алосетрона в нерасфасованном препарате и в его таблетированной лекарственной форме [1].

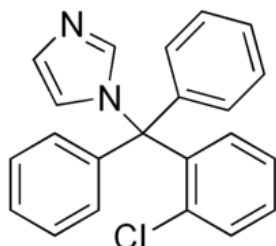


алосетрон

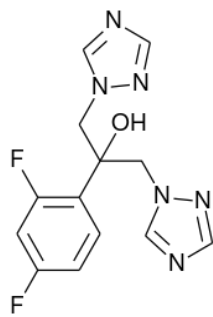
Реакции пикриновой кислоты и бромтимолового синего с тремя важными противогрибковыми препаратами, содержащими имидазольное кольцо, кетоконазол (КС) и клотримазол (СТ) и флуконазол (ФС), были изучены для разработки простого, быстрого и чувствительного экстрактивно-спектрофотометрического метода определения концентрации этих препаратов [2]. Этот метод основан на образовании желтых ионно-парных комплексов между основным азотом препарата и сульфонфталеиновыми кислотными красителями, а именно: бромтимоловый синий (ВТБ) в фосфатном буфере с $\text{pH} = 3$ и пикриновая кислота (РА) в цитратном буфере с $\text{pH} = 2,5$. Образованные комплексы экстрагировали хлороформом и измеряли при 410 и 415 нм для КС, при 410 и 413 нм для СТ и при 373 и 415 нм для ФС с использованием РА и ВТБ, соответственно. Исследованы аналитические параметры и их влияние на указанные системы. Закон Бера соблюдался в диапазоне 1-60, 1-58 и 3-60 мкг/мл для РА и 3-55, 2-50 и 5-55 мкг/мл для ВТБ для СТ, КС и ФС соответственно. Состав ионных пар во всех случаях определен в мольном соотношении 1:1. Предложенные методы успешно применяются для анализа исследуемых препаратов в чистых и лекарственных формах и хорошо согласуются с результатами, полученными официальными методами.



кетоконазол



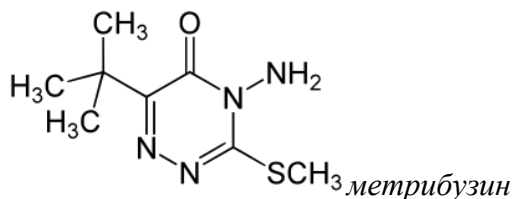
клотримазол



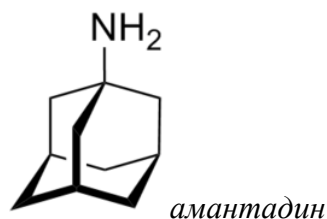
флуконазол

Описан простой экстрактивный спектрофотометрический метод определения гербицида метрибузина [3]. Метрибузин реагировал с медью, и в присутствии аммиака (0,2 М) при $\text{pH} 10,5$ образовывался стабильный комплекс. Полученный комплекс желтого цвета

экстрагировали хлороформом, и он показал максимум поглощения при 340 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне 0,8-25 мкг/мл с молярной поглощающей способностью $5,67 \times 10^{-3}$ л/моль см⁻¹. Состав комплекса изучали методом непрерывного изменения Джоба, и результаты показали, что молярное соотношение метрибузин:Cu²⁺ составляет 2:1. Были оценены оптимальные условия реакции для комплексообразования и другие аналитические параметры. Двухуровневый факторный план также использовался для определения влияния различных параметров и их взаимодействия на метрибузин. Метод успешно применялся для определения метрибузина в коммерческих препаратах и реальных образцах.

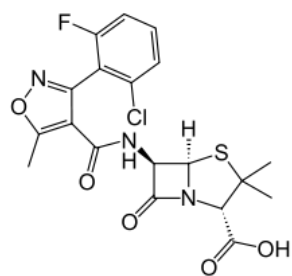


В работе [4] предложены простые, точные и высокочувствительные спектрофотометрические методы для быстрого и точного определения амантадина HCl (AMD) с использованием бромкрезолового зеленого (BCG), бромфенолового синего (BPB) и бромтимолового синего (BTB). Разработанные методы включают образование устойчивых желтых экстрагируемых ионно-ассоциативных комплексов хлороформа аминопроизводного (основного азота) AMD с тремя сульфонфталеиновыми кислотными красителями, а именно; БЦЖ, БПБ и БТБ в кислой среде. Ион-ассоциаты демонстрируют максимумы поглощения при 415, 412 и 414 нм для BCG, BPB и BTB соответственно. AMD может быть определен до 1,5–16,5, 1,4–14,0 и 1,6–17 мкг/мл соответственно. Было изучено влияние оптимальных условий на кислотность, концентрацию реагента, время и растворитель. Обнаружено, что стехиометрия реакции во всех случаях составляет 1:1. Низкие значения относительного стандартного отклонения указывают на хорошую точность и высокие значения восстановления. Эти методы успешно применялись для анализа AMD в фармацевтических препаратах. Статистическое сравнение результатов с эталонным методом показывает отличное совпадение и указывает на отсутствие существенной разницы в точности и прецизионности.

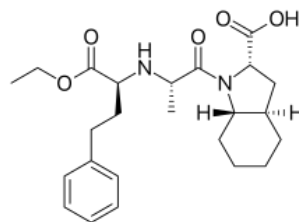


Цель работы [5] заключалась в разработке быстрых, простых, чувствительных и точных методов спектрофотометрии в видимой области спектра для определения флуклоксациллина и трандолаприла. Эти методы основаны на образовании ионно-парного комплекса флуклоксациллина с бромкрезоловым зеленым в кислой среде. Окрашенные продукты экстрагируют хлороформом и измеряют спектрофотометрически при 433 нм и 430 нм для флуклоксациллина и трандолаприла соответственно. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 0,5–2,5 мг/мл и 1–5 мг/мл с молярной поглощающей способностью $2,46-102$ л/моль см⁻¹ и $4,52-102$ л/моль см⁻¹ и относительным стандартным отклонением 0,28% и 0,32% для флуклоксациллина и трандолаприла соответственно.

Авторы заключили, что эти методы успешно могут быть применены для индивидуального анализа лекарственного средства в фармацевтических препаратах. При применении предложенного метода не наблюдалось никакого вмешательства со стороны обычных фармацевтических адъювантов.

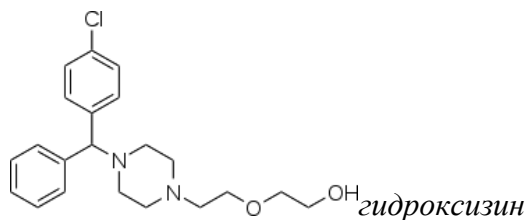


флуклоксациллин



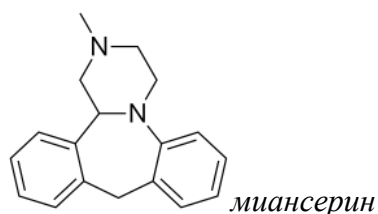
трандолаприл

Дигидрохлорид гидроксизина (HDH), антагонист рецептора пиперазина $H_1\beta$ и антигистаминный препарат, представляет собой анксиолитик быстрого действия, используемый в основном в качестве противорвотного средства [6]. Чувствительный, селективный и точный спектрофотометрический метод, основанный на образовании ион-пары с оранжевым II (ORG II) в качестве комплексообразователя ион-пары, был разработан и утвержден для определения HDH в фармацевтических препаратах. Комплекс экстрагируемых хлороформом ионных пар имеет максимум поглощения при 480 нм. Описана оптимизация различных экспериментальных условий. Закон Бера соблюдается в диапазоне от 1,5 до 15 мкг/мл при кажущейся молярной поглощающей способности $2,07 \cdot 10^4$ л/моль $см^{-1}$ и значении чувствительности Санделла $0,0216$ мкг \cdot $см^{-2}$. Предел обнаружения (LOD) и предел количественного определения (LOQ) составляют 0,14 и 0,41 мкг/мл соответственно. График зависимости поглощения от молярного отношения HDH к ORG II показал стехиометрическое соотношение (1: 2). Относительные стандартные отклонения при трех различных уровнях концентрации в течение суток составляли $<3\%$. Разработанный метод успешно применен к коммерческим планшетам. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, полученными с использованием официальной методики. Не было обнаружено никаких помех со стороны комбинированных веществ. Возвраты составили 96–109%.

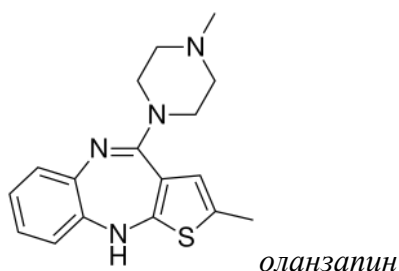


гидроксизин

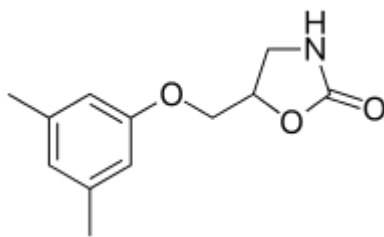
Для анализа гидрохлорида миансерина (M-HCl) в чистой или фармацевтической твердой лекарственной форме был описан простой и чувствительный экстрактивный спектрофотометрический метод [7]. Разработанный метод включает образование окрашенного экстрагируемого хлороформом ионно-ассоциативного комплекса миансерина гидрохлорида (M-HCl) с пикриновой кислотой (PA), хлорфеноловым красным (CIPR), бромтимоловым синим (BrTB), бромкрезоловым пурпурным (BrCP). Извлеченные комплексы показали максимумы поглощения при оптимальной длине волны с использованием спектрофотометра видимого диапазона. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций 1-42 мкг/мл. Коэффициент корреляции составил = 0,9985. Кроме того, авторы определили молярную поглощающую способность, чувствительность Санделла и оптимальные условия для количественного анализа исследуемых препаратов.



Два простых, быстрых, точных и чувствительных спектрофотометрических метода были описаны для анализа оланзапина (OLP) в массе и в фармацевтических препаратах [8]. Первый метод (метод А) основан на образовании желтого ионно-парного комплекса между OLP и бромкрезоловым зеленым (БЦЖ) при pH $5,50 \pm 0,10$. Образовавшийся комплекс с ионной парой экстрагировали дихлорметаном и измеряли оптическую плотность при 410 нм. Второй метод (метод В) основан на разрушении желтого комплекса ионных пар OLP-BCG в щелочной среде после его экстракции дихлорметаном с последующим измерением синего цвета красителя при 620 нм. Закон Бера соблюдается в диапазонах концентраций 0,25–12,50 мкг/мл для метода А и 0,2–5,0 мкг/мл для метода В. Также рассчитываются молярная поглощающая способность, чувствительность Санделла, пределы обнаружения и количественного определения. Методы были проверены на точность и воспроизводимость в течение дня; селективность и надежность. Предложенные методы были успешно применены для определения OLP в их фармацевтических препаратах, и результаты хорошо согласуются с результатами, полученными официальным методом. Точность и надежность предложенных методов были дополнительно подтверждены исследованиями извлечения с использованием стандартной методики добавления.

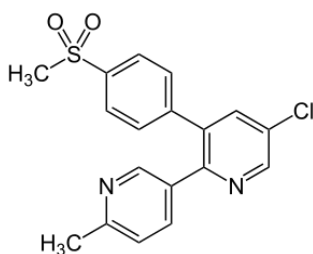


Метаксалон, миорелаксант, используемый для расслабления мышц и снятия боли, вызванной растяжениями, нагрузками и другими состояниями опорно-двигательного аппарата. Простой, чувствительный, быстрый и экономичный спектрофотометрический метод экстракции был описан для анализа метаксалона в нерасфасованных образцах и фармацевтических препаратах [9]. Метод основан на образовании растворимых в хлороформе ионно-парных комплексов бромфенолового синего с метаксалонам, образующих хромоген розового цвета в фосфатном буфере с pH 4 с максимумом поглощения при 630 нм. Разработанный спектрофотометрический метод прошел валидацию в соответствии с рекомендациями ИСН. Было установлено, что линейность метода составляет 10-50 мкг/мл и подчиняется закону Бера. Было обнаружено, что LOD и LOQ составили 0,6757 мкг/мл и 2,389 мкг/мл соответственно. Результаты анализа этого метода были подтверждены статистически и с помощью исследований восстановления. Предложенный метод был простым, чувствительным, точным и подходил для приложений контроля качества.



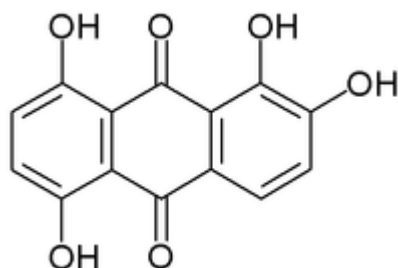
метаксалон

В работах [10,11] два простых, быстрых, чувствительных, точных и экономичных спектрофотометрических метода были разработаны для оценки эторикоксиба в составе таблеток. В ходе исследования было замечено, что кислый раствор лекарственного средства образует окрашенные ионно-ассоциативные комплексы с бромкрезоловым зеленым (BCG) и бромкрезоловым пурпурным (BCP), которые были растворимы в хлороформе. Это свойство препарата было учтено при разработке колориметрических методов анализа препарата. Комплекс эторикоксиба с БЦЖ и БЦП показал λ_{max} при 416 нм и 408 нм соответственно. Эти методы были подтверждены статистически. Исследования восстановления дали удовлетворительные результаты, свидетельствующие о том, что ни одна из обычных добавок и вспомогательных веществ не мешает методу анализа.



эторикоксиб

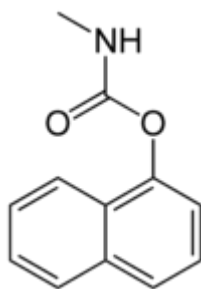
Предложенный в работе [12] метод предусматривает идентификацию и определение хинизарина в маркированном газойле в диапазоне 0,04 - 3,00 мг /л методом экстрактивной спектрофотометрии. Нормальный уровень добавления, предписанный Таможенной и акцизной службой Великобритании, составляет 1,75 мг/л. Показано, что после разработки систем экстракции растворителем для анализа сточных вод и воды, содержащей следы остатков детергентов, была предложена система экстракции хинизарина из проб углеводородных масел, предположительно содержащих газойль с пониженным расходом. Это было достигнуто за счет объединения принципов обеих систем, описанных ранее, и был сконструирован блок в виде прототипа. Идентификация и определение хинизарина, присутствующего в масле, достигается путем соединения системы экстракции растворителем с проточной ячейкой записывающего спектрофотометра. Хинизарин идентифицируется по характерному спектру и определяется по высоте пика 521 нм.



хинизарин (хинализарин)

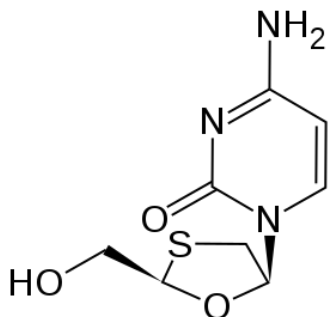
Ввиду потенциальных опасностей, связанных с широким использованием карбарилового инсектицида, был разработан новый простой экстрактивный спектрофотометрический метод для его определения в пробах окружающей среды, а именно, в почве, воде и продуктах питания для более безопасного и эффективного использования. Предлагаемый способ основан на щелочном гидролизе инсектицида до метиламина с

помощью микроволнового излучения [13]. Последний измеряется как извлекаемый метилизобутилкетон (МИБК) комплекс желтого никеля (II) -метилдителиокарбамата при 380 нм посредством реакции с сероуглеродом и ацетатом никеля (II). Инсектицид может быть определен в диапазоне линейности от 2,01 до 60,3 мкг/мл с коэффициентом корреляции 0,996. Этот метод применялся для анализа карбарила в его коммерческой рецептуре и его извлечения из проб овощей и воды для мониторинга опасности для здоровья. Улавливание инсектицида из овощей и проб воды с добавками было хорошим и составляло 87,6–92,8% с RSD 0,54–1,02%. Этот метод также был проверен для исследования сорбции карбарила на пяти почвах с различными характеристиками, чтобы оценить его поведение при выщелачивании, которое является мерой загрязнения грунтовых и поверхностных вод. Потенциал выщелачивания инсектицида с точки зрения показателя повсеместности грунтовых вод (GUS) имеет значения в диапазоне 1,8–2,2, классифицируя его как переходный выщелачиватель, следовательно, он может загрязнять грунтовые воды. с RSD в пределах 0,54–1,02%.

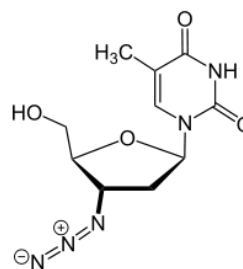


карбарил

Был разработан новый спектрофотометрический метод количественного определения ламивудина (LVD) и зидовудина (ZVD) в фармацевтических препаратах [14]. Метод основан на реакции между исследуемыми лекарственными веществами и бромкрезоловым пурпуром (BCP) с образованием комплексов ионных пар в кислых буферах, которые подходят для экстракции хлороформом. Максимальное поглощение этих комплексов было измерено при 424 нм в хлороформе. Все переменные были изучены для оптимизации условий реакции. Было обнаружено, что диапазоны линейности составляют 25–250 мкг/мл для LVD-BCP и 50–300 мкг/мл для ZVD-BCP. Разработанный метод был успешно применен для определения этих компонентов в фармацевтических препаратах. Вспомогательные вещества в фармацевтических составах не влияли на анализ. Результаты сравнивали статистически с результатами, полученными методом ВЭЖХ, описанными в литературе. По результатам сравнения, предлагаемый метод может быть рекомендован для контроля качества и текущего анализа.



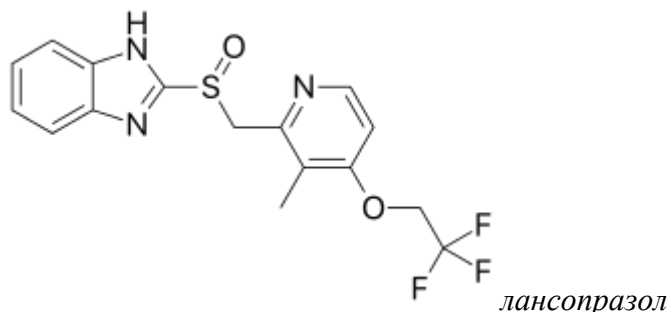
ламивудин



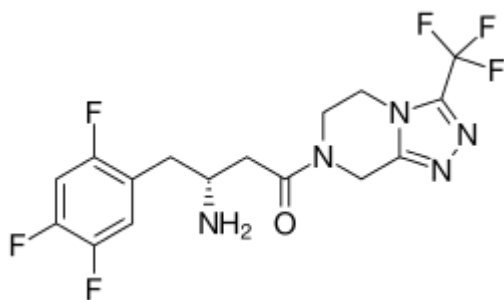
зидовудин

Лансопризол является селективным ингибитором протонной помпы желудка и используется для лечения желудочно-кишечных расстройств. В этом исследовании [15] для определения лансопризола был использован простой, чувствительный и быстрый

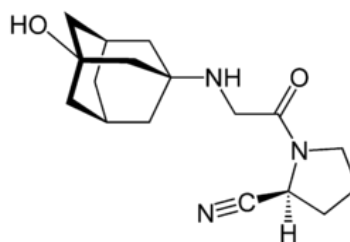
спектрофотометрический метод, основанный на комплексообразовании ионных пар. Бромкрезоловый зеленый использовали в качестве комплексообразующего агента в присутствии фосфатного буфера (рН 3,0), что приводило к образованию ионно-парного комплекса 1: 1. Значения точности в течение дня и между днями были менее 2% для диапазона калибровки 1–20 мкг/мл. Предложенный спектрофотометрический метод был использован для определения лансопризола в капсульных лекарственных формах без вмешательства со вспомогательными веществами.



Был разработан новый экономичный, промышленно приемлемый и легко адаптируемый метод комплексообразования (метод кислотного красителя) между лекарственными средствами ингибитора дипептидилпептидазы-4 и красителями, такими как бромкрезоловый зеленый (БЦЖ) и бромтимоловый синий (ВТВ), и утвержден для определения этих препаратов в их фармацевтических лекарственных формах [16]. Лекарства, использованные во время анализа, например ситаглиптин фосфат (SGP) и вилдаглиптин (VIL), реагировали с БЦЖ и ВТВ в присутствии ацетатного буфера рН 4,1. Образовавшийся окрашенный комплекс экстрагировали хлороформом и регистрировали поглощение растворов, которое соответствовало закону Бир-Ламберта в диапазоне концентраций 5-50 мкг/мл для комплекса лекарство-ВТВ и 10-50 мкг/мл для комплекса лекарство-БЦЖ с близким коэффициентом корреляции. до 0,998. Метод был утвержден в соответствии с рекомендациями ИСН по точности, прецизионности и воспроизводимости. Разработанный спектрофотометрический метод обладает преимуществами скорости, простоты, чувствительности и более доступного оборудования и может найти применение в качестве быстрого и чувствительного метода анализа ситаглиптина фосфата и вилдаглиптина



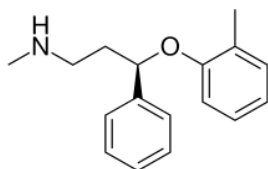
ситаглиптин



вилдаглиптин

Острые и летальные отравления антидепрессантами имеют тенденцию к нарастанию, поэтому актуальной является разработка методов их химического и токсикологического анализа. Целью работы [17] была разработка и апробирование методов количественного определения атомoksetина, антидепрессанта, с использованием доступных и широко распространенных в практике химического и токсикологического методов анализа, таких как УФ-спектрофотометрия и экстракционно-спектрофотометрия в видимой области спектра с использованием метилового оранжевого и кислотного азокрасителя. Значения оптической плотности растворов в УФ и видимой областях спектра измеряли на спектрофотометре СФ-

46 (ЛОМО), спектральный диапазон измерения составлял от 190 до 1100 нм. Стандартный раствор атомоксетина в 0,1 М соляной кислоте (300 мкг/мл) использовали для УФ-спектрофотометрического исследования, а стандартный раствор атомоксетина в воде (150 мкг/мл) использовали для экстракционной спектрофотометрии в видимой области. Показано, что калибровочная кривая для УФ-спектрофотометрического метода описывалась уравнением $y = (0,00455 \pm 4 \cdot 10^{-5}) x + (0,016 \pm 0,005)$; линейность наблюдалась в диапазоне концентраций атомоксетина 15,0-210 мкг/мл; LOD и LOQ составляли 1,8 мкг/мл и 5,6 мкг/мл соответственно. Калибровочная кривая для экстракционного спектрофотометрического метода описывалась уравнением $y = (0,00808 \pm 5 \cdot 10^{-5}) x$; линейность наблюдалась в пределах концентраций атомоксетина 15,0–150,0 мкг в образце; LOD и LOQ составляли 1,4 мкг и 4,3 мкг в образце соответственно. Установлено, что разработанные методы количественного определения атомоксетина с использованием УФ-спектрофотометрического метода и экстракционной спектрофотометрии в видимой области спектра удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методам, рекомендованным для использования в судебной токсикологии, и подтверждены валидационными характеристиками.



атомоксетин

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1.Kranthy K., Praksh V., Lavanya G. A New Extractive Spectrophotometric Method for the Estimation of Alosetron // *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 2014. Vol. 4, N 1. Pp. 91-93
- 2.Alizadeh N., Rezekhani Z. Extractive spectrophotometric determination of ketoconazole, clotrimazole and fluconazole by ion-pair complex formation with bromothymol blue and picric acid // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2011. Vol. 57, N 2. Pp. 1104-1108
- 3.Shah J., Jan M.R., Behisht A. Extractive spectrophotometric method for determination of metribuzin herbicide and application of factorial design in optimization of various factors // *J. Hazard Mater*. 2009. Vol. 164, N 2-3. Pp. 918-922
- 4.Hany A., Omara A., Amin S. Extractive-spectrophotometric methods for determination of anti-Parkinsonian drug in pharmaceutical formulations and in biological samples using sulphonphthalein acid dyes // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2012. Vol. 16, N 1. Pp. 75-81
- 5.Rajendran V., Sovjanya D., Archana S. Application of extractive spectrophotometric methods for the determination of flucloxacillin and trandolapril using bromocresol green // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. 2014. Vol. 7, N 4. Pp. 216-218
- 6.Rajendraprasad N., Kanakapura B., Vinav K. Sensitive and Selective Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Hydroxyzine Dihydrochloride in Pharmaceuticals // *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2010. Vol. 54, N 4. Pp. 233-239
- 7.Faraq R.S., Afifi M., Abb-Rbow M. Extractive spectropotometric determination of mianserin hydrochloride by acid-dye complexation method in pure and in pharmaceutical preparations // *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*. 2011. Vol. 4, N 9. Pp. 1197-1203
- 8.Kanakapura B., Abdulrahman S., Vinav K. New extractive spectrophotometric methods for the determination of olanzapine in pharmaceutical formulations using bromocresol green // *Jordan Journal of Chemistry*. 2010. Vol.5, N 1. Pp. 101-104

- 9.Sundar Babu K., Kareemulla P., Mahiral Reddy N. Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Metaxalone in Bulk and its // Research Journal of Pharmacy and Technology. 2013. Vol. 6, N 8. Pp. 905-907
- 10.Shah K., Gupta A., Mishra P. Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Etoricoxib in Tablets // E-Journal of Chemistry. 2009. Vol. 6, N 1. Pp. 115-118
- 11.Gurupadayya B.M., Bharatheesh B., Ambekar W. Extractive spectrophotometric determination of Etoricoxib in bulk and pharmaceutical formulations / International Journal of Biological and Chemical Sciences. 2007. Vol. 5, N 5. Pp. 2119-2124
- 12.Tucker K.B., Sawyer R., Stockwell R.B. The automatic extraction, identification and determination of quinizarin in hydrocarbon oils // Analyst. 1970. Vol. 95, N 1133. Pp. 730-73729.
- 13.Sharma D., Dharmani T., Sharma N. Extractive spectrophotometric method for the determination of carbaryl in environmental samples // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. 2015. Vol. 29, N 2. Pp. 173-177
- 14.Tekkeli E. Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Lamivudine and Zidovudine in Pharmaceutical Preparations Using Bromocresol Purple // Journal of Chemistry. 2013. N 1. Pp. 241-245
- 15.Effat S., Hemmatianpour D., Amanlou M. A new extractive spectrophotometric method for determination of lansoprazole dosage forms using bromocresol green // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2014. Vol. 5, N 6. Pp. 373-379
- 16.Patwary A., Suhaqia B., Solanki R. Extractive spectrophotometric method for determination of dipeptidyl peptidase-4- inhibitors in bulk and their pharmaceutical dosage forms // Indo-American Journal of Pharmaceutical Research. 2013.N 2. Pp. 32-37
- 17.Tomarovska L.Y., Baiurka S.V., Karpushina S.A. Development of the UV-spectrophotometric and extraction-spectrophotometric methods of the atomoxetine quantitative determination suitable for the chemical and toxicological analysis // News of Pharmacy. 2017. N 4. Pp. 711-714

Информация об авторах

И.М. Мамедова – старший научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» НАНА.
Э.И. Сулейманова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология неорганических веществ» АГНП.

Information about the authors

I.M. Mamedova – senior researcher laboratory "Cycloolefins" of ANAS
E.I. Suleymanova – candidate of chemical sciences, associate professor of the department "Technology of inorganic substances".

Ягуб Мехди оглу Нагиев

*Институт катализа и неорганической химии Национальной академии наук
Азербайджана, Баку, Азербайджан, yagubnaghiyev@yahoo.com*

ПРИМЕНЕНИЕ N-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛЕИМИДОВ В РЕАКЦИИ ДИЕНОвого СИНТЕЗА

Аннотация. В представленной статье осуществлен анализ результатов научных исследований в области применения различных азотсодержащих функционально замещенных производных малеинового ангидрида, в частности малеимида, осуществленных в последние десятилетия.

Ключевые слова: малеимиды; диеновый синтез; гексахлорциклопентадиен; дихлормалеиновый ангидрид; аэробное окисление

Yagub M. oglu Naghiyev

*Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry of Azerbaijan National Academy of Sciences,
Baku, Azerbaijan, yagubnaghiyev@yahoo.com*

APPLICATIONS OF N-SUBSTITUTED MALEIMIDES IN A DIENE SYNTHESIS REACTION

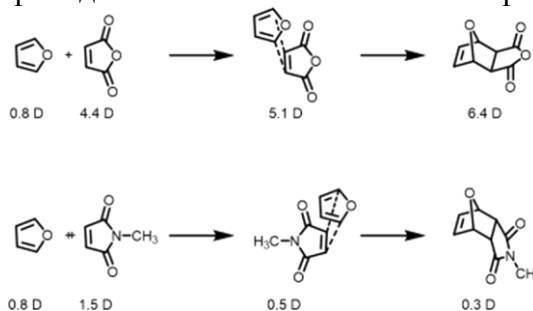
Abstract. The presented article analyzes the results of scientific research in the field of application of various nitrogen-containing functionally substituted derivatives of maleic anhydride, in particular maleimide, carried out in recent decades.

Keywords: maleimides; diene synthesis; hexachlorocyclopentadiene; dichloromaleic anhydride; aerobic oxidation

N-замещенные производные малеинового ангидрида являются одними из классических и наиболее широко используемых диенофилов в реакции (4+2)-циклоприсоединения. Применение этих диенофилов в реакции диенового синтеза, очевидно, обусловлено тем, что в результате реакции можно расширить ассортимент образующихся мономеров, которые могут быть использованы для целенаправленного синтеза соответствующих полимеров и сомономеров, а также разработать новые области применения полученных аддуктов. В представленной работе показан анализ результатов научных исследований, осуществленных в области синтеза и применения различных азот-замещенных производных малеинового ангидрида, в частности малеимида, в реакциях диеновой конденсации, осуществленных в последние годы.

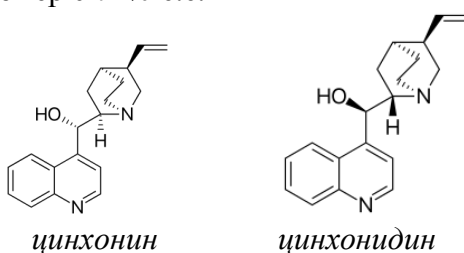
В работе [1] сообщается о температурно-зависимом ЯМР двух аддуктов Дильса-Альдера (Д-А) фурана: один образован с малеиновым ангидридом, а другой - с N-метилмалеимидом. Эти аддукты являются продуктами так называемых реакций "щелчка", которые широко ценятся за обеспечение простой, надежной и устойчивой реакционной способности. Авторы отмечают, что в условиях эксперимента эти аддукты претерпевают ретро-реакцию Д-А, и используют температурно-зависимый ЯМР для определения скорости этих реакций при различных температурах, что в конечном итоге дает оценки параметров активации для реверсии. Повторяя эти измерения в трех растворителях, авторы обнаружили, что во всех растворителях барьер реверсии больше для аддукта, образованного с N-метилмалеимидом. Барьер для реверсии этого аддукта относительно нечувствителен к изменениям растворителя, в то время как аддукт, образованный с малеиновым ангидридом, сильнее реагирует на изменения полярности растворителя. Различия в реакционном барьере

и зависимости от растворителя возникают из-за того, что аддукт, образованный с *N*-метилмалеимидом, более стабилен, что приводит к большому барьеру для реверсии, в то время как аддукт, образованный с малеиновым ангидридом, испытывает большее изменение диполя во время реакции, что приводит к большей зависимости от растворителей.

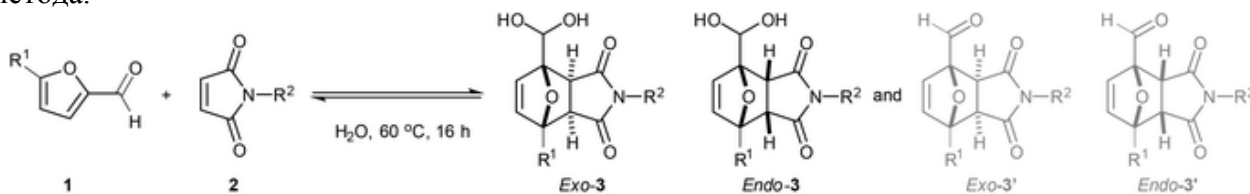


Дендримеры с бициклогруппами на периферии были синтезированы реакцией Д-А между производными антрацена, которые имеют 24, 48 и 96 концевых групп, и *N*-этилмалеимидом в мягких условиях. Структурная информация о продукте реакции Д-А на периферии дендритов была получена с помощью сверхтонкой структуры методом ^1H -ЯМР-спектроскопии. Чистоту продуктов определяли с помощью эксклюзионной хроматографии [2].

Асимметричная реакция Д-А 3-гидрокси-2-пирона с *N*-метилмалеимидом, катализируемая основанием, была достигнута с использованием алкалоидов хинного дерева в качестве асимметричных катализаторов [3]. Авторы отмечают, что реакция катализируемая цинхонидином приводит к *эндо*-аддукту с энантиомерной чистотой 77% е.е., а в присутствии цинхонина образуется энантиомер с 71% е.е.



Сообщается [4], что реакция Д-А фуранов – универсальный инструмент в синтетической органической химии и в производстве экологически чистых строительных блоков и интеллектуальных материалов. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования показывают, что сфера применения диенов эффективно ограничивается электронно-богатыми фуранами, что исключает наиболее распространенные и легкодоступные возобновляемые производные: фурфурол и его 5-гидроксиметильный гомолог. В этой работе авторы впервые показывают, что обедненные электронами 2-формилфураны также могут напрямую участвовать в взаимодействиях Д-А. Ключом к успеху является использование водной среды, которая обеспечивает дополнительную термодинамическую движущую силу, связывая неблагоприятное Д-А-равновесие с *экзо*-эргонической гидратацией карбонильных функциональных групп в аддуктах с образованием геминальных диолов. *с помощью* мягкого, простого и экологически чистого синтетического метода.



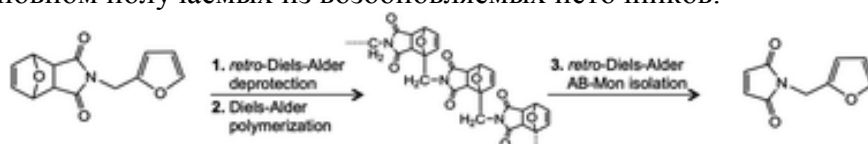
$R^1 = \text{H}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{Me}, \text{Br}, \text{COOH}, \text{CONH}_2$

$R^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Pr}, \text{Ph}$

Авторы изучили влияние заместителя в диене и диенофиле на выход аддукта и возврат не вступившего в реакцию диена

№	R ¹	R ²	Возврат диена, %	Выход аддукта, %
1	H	Me	37	40
2	H	Me	38	35
3	H	Me	38	34
4	H	H	53	30
5	H	Et	48	29
6	H	n-Pr	70	7
7	H	Ph	51	1
8	CH ₂ OH	Me	81	13
9	CH ₂ OMe	Me	67	5
10	Me	Me	80	8
11	Br	Me	70	5
12	CHO	Me	97	2
13	COOH	Me	94	4
14	H	Me	61	0

В работе [5] описан простой и прямой путь синтеза высокочистого 2-фурфурилмалеимида, минималистичного мономера фуран-малеимидного типа АВ, который был использован для получения жесткого термически обратимого полимера на основе реакции Д-А. Эта стратегия имеет большой потенциал для разработки новых полимеров и сополимеров, в основном получаемых из возобновляемых источников.



Показано, что фурановый гетероцикл представляет собой диеновый реагент, особенно подходящий для реакции Дильса-Альдера, а малеимиды представляют собой типичное семейство дополнительных реагентов из-за их сильной диенофильной природы [6]. В данной статье дан критический обзор исследований, посвященных использованию реакции Д-А между этими фрагментами для синтеза макромолекулярных материалов, обладающих различными структурами и свойствами. Наиболее актуальными подходами в этой области являются реакции поликонденсации с участием мономеров АА и ВВ и обратимое сшивание линейных полимеров, несущих боковые фурановые или малеимидные фрагменты, на основе температурной чувствительности равновесия реакции Д-А.

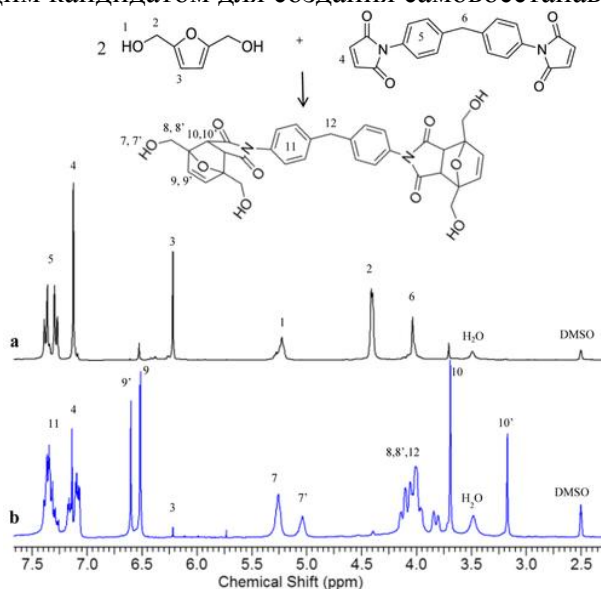
Взаимодействия гликанов и белков играют решающую роль в физиологических и патологических событиях. Следовательно, улучшение изоляции углеводов-связывающих белков из сложных сред может не только привести к лучшему пониманию их функции, но и обеспечить решения проблем общественного здравоохранения, таких как загрязнение воды или потребность в универсальной плазме крови. В работе [7] авторы сообщают о быстром и эффективном методе производства аффинных адсорбентов на основе углеводов, сочетающем ферментативный синтез и безметалловую щелочную химию. Как простые, так и сложные гликаны (мальтоза, антигены группы крови А, В, и Н) были легко модифицированы добавлением фурильной группы на восстанавливаемом конце без необходимости в защитных группах, а затем были эффективно конъюгированы с активированными малеимидом частицами сефарозы посредством циклоприсоединения Д-А. Эти неогликоконъюгаты показали высокую эффективность для очистки лектинов (конканавалин А и агглютинин Ulex europaeus), а также для захвата антител группы крови против А и анти-В, что открыло новые перспективы для гликопротеомики и разработки универсальной плазмы крови.

Модельная реакция Д-А фурфуролацетата с N-метилмалеимидом и линейная полимеризация соответствующих дифункциональных мономеров отслеживались с помощью спектроскопии как УФ, так и ЯМР ¹H [8]. Результаты, полученные в этом исследовании, дали четкие указания о наиболее подходящих условиях, которые следует применять при

получении новых макромолекулярных материалов, частично основанных на возобновляемых ресурсах и обладающих, среди прочего, термообратимыми, восстанавливаемыми и рециркулируемыми свойствами.

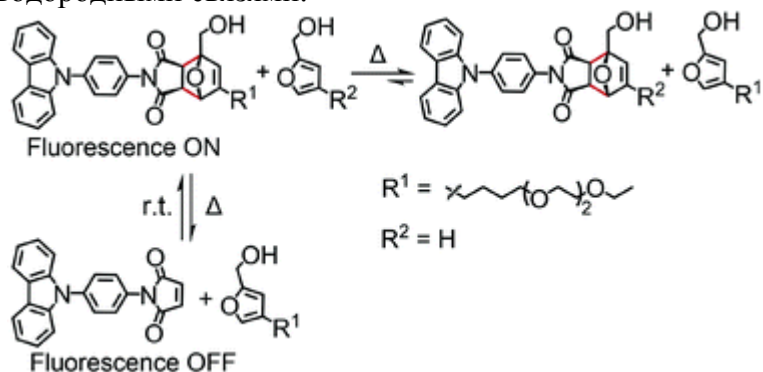
В работе [9] сообщается, что обратимость реакции Д-А может быть успешно использована в полиуретановых материалах, чтобы наделить их пригодными для повторного использования, термически обратимыми свойствами и способностью к самовосстановлению для расширения области их применения. В этой статье линейные и сшитые полиуретаны на основе полибутадиена, которые проявляют термическую обратимость через реакции Д-А и ретро-Д-А, были получены и охарактеризованы по реакции бисмалеимида и полибутадиена с концевыми фурановыми группами. Также синтезирован тетрафурановый сшивающий агент и охарактеризован с помощью FT-IR и ^1H NMR для получения аддукта Д-А. Проведен анализ полуэмпирических расчетов для изучения обратимости модельной реакции. Кроме того, обратимость реакции Д-А в полученном полиуретане была исследована посредством цикла нагревания и охлаждения с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии. Результаты показали, что ретро-реакция Д-А происходит при температуре от 70 до 150°C.

Было проведено исследование реакций между различными модельными соединениями фурана и малеимида и влияния условий реакции, что позволило правильно разработать и приготовить термообратимый полиуретановый (PU) материал, сшитый через реакцию Д-А [10]. Таким образом, линейный полиуретан, содержащий фурановые группы вдоль основной цепи, был синтезирован и сшит с бисмалеимидом посредством Д-А-реакции. Полученный терморезистивный материал продемонстрировал термообратимость, что подтверждается методами ДСК и ИК-Фурье микроскопии, что обеспечивает возможность повторного использования материала и заживление царапин. Оптическая микроскопия, СЭМ и анализ растяжения поцарапанной полиуретановой пленки показали, что эффективное заживление царапин стало возможным при нагревании при 110°C в течение 30 минут и последующем выдерживании при комнатной температуре в течение 24 часов, что привело к восстановлению первоначальной механической прочности примерно на 80%. Этот материал является многообещающим кандидатом для создания самовосстанавливающихся покрытий.

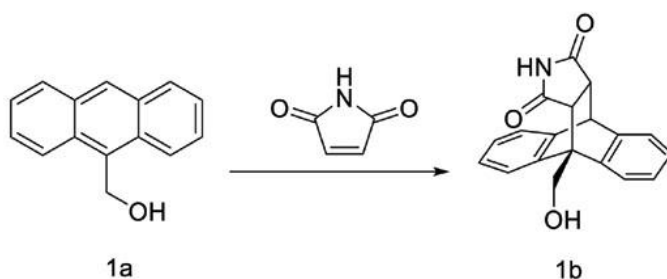


Возникновение динамических ковалентных реакций требует только относительно низкой энергии активации, что позволяет как прямым, так и обратным реакциям протекать в мягких условиях. В работе [11] авторы сообщают о разработке и синтезе амфифильных аддуктов малеимида и фурана, в которых гидрофобные фрагменты на основе малеимида и гидрофильные фрагменты на основе фурана были связаны обратимыми динамическими ковалентными связями. Реакции присоединения аддуктов малеимида и фурана Д-А просты, эффективны, чисты и обратимы без катализаторов и побочных реакций и протекают в мягких условиях. Рентгеновская дифракция на монокристалле показала, что длина

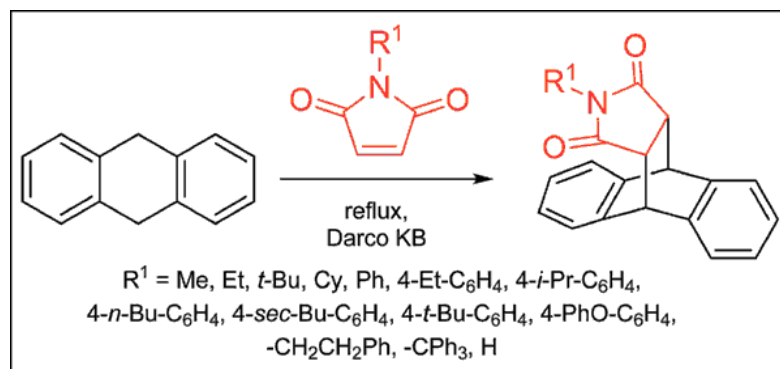
динамических ковалентных связей составляет 1,56 Å, что больше и меньше, чем для нормальных ковалентных связей. Процесс разрыва и реформирования динамических ковалентных связей контролировали по ^1H ЯМР и флуоресцентной спектроскопией. Спектроскопия ^1H ЯМР показала, что фурановые фрагменты этих новых малеимид-фурановых амфифилов могут обмениваться в смесительных системах благодаря динамическим реакциям Д-А; таким образом, два новых соединения малеимид-фуран могут превращаться друг в друга. Амфифилы малеимид-фуран демонстрируют обратимое поведение флуоресценции при включении / выключении и интересную супрамолекулярную сборку, управляемую водородными связями.



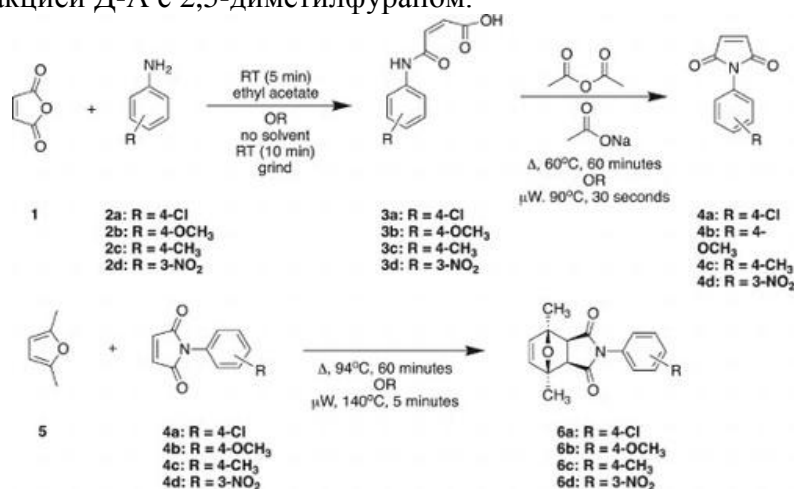
Основываясь на теории Пирсона, авторы работы [12] впервые установили, что циклоприсоединение Д-А в эталонной реакции (антрацен-9-метанол и малеимид) представляет собой процесс, подчиняющийся обобщенной кислотно-основной реакции. катализ, а на втором этапе авторами разработан в контексте зеленой химии оригинальный эффективный катализатор, то есть комплекс DMF.I2, где ДМФ действует как основание Льюиса, а йод - как кислота Льюиса. Чтобы расширить объем указанного катализатора, циклоприсоединение тетрациклона к N-фенилмалеимиду было успешно выполнено с использованием DMF.I2 в н-бутаноле и привело как к *эндо*, так и к *экзо*-аддуктам с хорошими выходами. Авторы отмечают, что молярное отношение дийода к диенофилу может быть успешно уменьшено до 10% без значительного негативного воздействия на время реакции и конечный выход (1 час, 100°C, e.e. 93%).



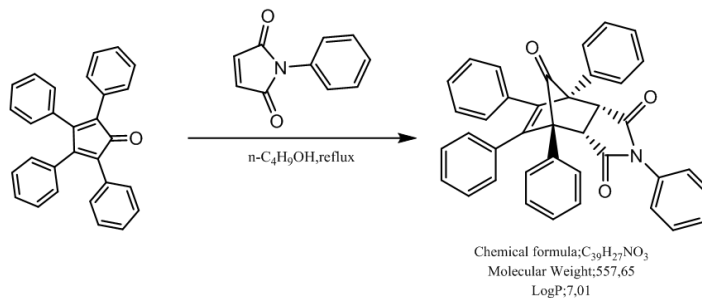
Описано применение 9,10-дигидроантрацена в последовательности реакций дегидрирования/циклоприсоединения Д-А с множеством N-замещенных малеимидов [13]. Превращение 9,10-дигидроантрацена *in situ* в соответствующий антрацен, который действует как диен, ускоряется активированным углем (Darco[®] KB). Полученные таким образом циклоаддукты антрацен/малеимид могут иметь некоторые важные биохимические применения. Роль активированного угля в этой реакции домино заключается в ускорении отщепления водорода от 9,10-дигидроантрацена. Было показано, что исходные малеимиды (т.е. диенофилы) также действуют как фактические окислители, поскольку они превращаются в соответствующие сукцинимиды. Однако кислород воздуха, по крайней мере частично, также играет роль окислителя.



В работе [14] описывается разработка и реализация минимально опасной, экологически чистой и энергоэффективной последовательности реакций для эффективного синтеза предшественников *N*-фенилмалеимида для реакции Д-А. Замещенные *N*-фенилмалеимиды представляют собой класс очень дорогих предшественников, представляющих значительный интерес из-за их биологических свойств и использования в качестве промежуточных продуктов в синтезе. Описанный синтез дает замещенный *N*-фенилмалеимид в две стадии из малеинового ангидрида и замещенного анилина с последующей его реакцией Д-А с 2,5-диметилфураном.



Используя тетрациклон (2,3,4,5-тетрафенил-2,4-циклопентадиен-1-он) и *N*-фенилмалеимид в реакции Д-А, был синтезирован липофильный кантаридиноподобный фармакологический зонд и разработан для возможности местного использования для лечения рака толстой кишки или западноафриканского трансмиссивного паразитарного трипаносомоза [15]. При разработке целевого соединения особое внимание было уделено внедрению практики зеленой химии. Эта работа подчеркнула антиароматическую природу тетрациклона и его последствия в отношении реакционной способности этого диена. Условия этой своеобразной -реакции Д-А (*n*-бутанол, 120°C, 1,5 ч) позволила селективно получить *эндо*-аддукт с конечным выходом 88%.



Изучена реакция Д-А с участием *N*-(3,5-дихлорфенил)малеимида с фульвеном и показаны области применения полученного аддукта [16].

В работе [17] описаны новые гидрофобные функционализированные линейные полиуретановые смолы путем присоединения *N*-алкилмалеимидов посредством реакции Д-А

с линейными фуран-модифицированными полиуретанами. Этот метод дает возможность пост-полимеризации-функционализации полиуретанов. Доступ к фурансодержащим полиуретанам достигается за счет реакции фурансодержащего диола, полиэтиленгликоля (ПЭГ) и различных диизоцианатов. Фурансодержащий диол получают реакцией фурфуриламина и двух эквивалентов гидроксикарбоната. Полученные фурансодержащие полиуретаны реагируют с *N*-алкилмалеимидами на основе жирных аминов. Малеимидные и фурановые функциональные группы подвергаются реакции Д-А, которая обеспечивает ковалентное связывание гидрофобных боковых цепей с основной цепью полиуретана. Ковалентное связывание гидрофобных малеимидов с основной цепью полиуретана доказано с помощью ЯМР. Влияние функционализации на поверхностные свойства получаемых полиуретановых пленок анализируется путем определения поверхностной энергии методом покоящейся капли.

Похожие исследования также были показаны в работах [18-21].

В работах [22,23] показано, что бисмалеимиды являются полезными синтонами для реакций Д-А, Михаэля и конъюгации на основе тиола и малеимида для синтеза материалов и полимеров. Использование бисмалеимидных сшивающих агентов для получения полимеров, молекул биоконъюгатов и полезных для визуализации молекул является активной областью исследований. Сообщается об эффективном и практичном синтетическом методе для *N*-алкилбис-малеимидных сшивающих агентов, исходя из фуран-защищенного малеимида с использованием обратной реакции Д-А.

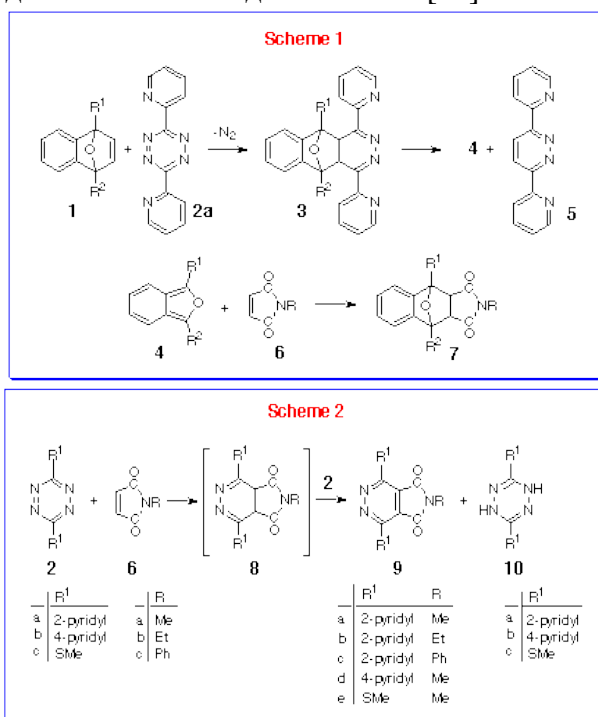
Линейный полиуретан синтезирован реакцией Д-А между полиуретановым форполимером с концевыми группами фурановых колец (MPF) и бисмалеимидом (BMI). Была изучена кинетика полимеризации после предварительного кинетического исследования реакции Д-А между фурфуриловым спиртом (FA) и полиуретанами методами ИК, УФ и ¹H ЯМР- спектроскопии. Результаты показали, что реакция следовала кинетике второго порядка, и были определены наиболее благоприятные экспериментальные условия для максимального превращения [24].

В работе [25] сообщается о влиянии циклодекстринов на скорости водных реакций Д-А 9-антраценметанола с различными *N*- замещенными малеимидами. Эти реакции протекали в мягких условиях реакции (водный растворитель, 40°C) и были наиболее эффективными для реакции *N*-циклогексилмалеимид с добавкой метил-β-циклодекстрина (конверсия 94% за 24 часа). Эти результаты можно объяснить на основе модели, в которой циклодекстрины связывают гидрофобные заместители на малеимидах и активируют диенофил посредством электронной модуляции двойной связи малеимида. Представленные авторами результаты представляют новый механизм для промотируемых циклодекстрином реакций Д-А и имеют значительные потенциальные применения при разработке других промотируемых циклодекстрином органических превращений. Более того, способность депланировать полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) в мягких условиях, как показано в методе, имеет важные применения для детоксикации ПАУ.

Реакция Д-А между олигонуклеотидами, модифицированными диеном, и пептидами, дериватизированными малеимидом, дала конъюгаты пептид-олигонуклеотид с высокой чистотой и выходом [26]. Синтез реагентов легко осуществлялся дериватизацией на колонке соответствующих пептидов и олигонуклеотидов. Реакцию циклоприсоединения проводили в мягких условиях, в водном растворе при 37°C. Было обнаружено, что скорость реакции варьируется в зависимости от размера реагентов, но ее можно завершить за 8-10 ч при взаимодействии диен- олигонуклеотид с небольшим избытком малеимид-пептида.

Показано, что ионные жидкости (ИЖ) приобретают все большее значение в качестве экологически чистых растворителей. Было обнаружено, что ионная жидкость имидазолия [bmim]⁺[Cl]⁻, экологически безвредный растворитель, способствует реакции Д-А между антроном и малеимидами при комнатной температуре с отличными выходами. Ионная жидкость играет двойную роль - как растворитель и катализатор [27].

Показано, что N-замещенные малеимиды реагируют при умеренно высокой температуре с двумя эквивалентами 3,6-дизамещенного-S-тетразина с образованием 4,5-диазафталимидов в одностадийной реакции, где S-тетразин действует как реагент циклоприсоединения и как окислитель. Легкое раскрытие малеимидного кольца происходит с нуклеофилами; обе реакции были использованы для получения связанных ди- (2'-пиридил) пиридазиновых (DPP) лигандных и бис-лигандных систем [28].



Реакции Д-А с участием азот-замещенных малеимидов также были объектами исследований в работах [29-38].

В наших работах [39,40] осуществлена реакция Д-А на основе гексахлорциклопентадиена и N-замещенных имидов бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты для получения новых галогеносодержащих норборненовых аддуктов и определения областей их применения. Использованные в этой реакции диенофилы были получены на основе дихлормалеинового ангидрида и замещенных первичных аминов. Полученные аддукты были предложены в качестве катализатора для жидкофазного аэробного окисления изопропибензола.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Widstrom A., Lear B. Structural and solvent control over activation parameters for a pair of retro Diels-Alder reactions // *Scientific Reports*, 2019, Vol. 9, N 1, pp. 2237-2242
2. Kim C., Park K. Diels-Alder reaction of anthracene and N-ethylmaleimide on the carbosilane dendrimer // *Journal of Organometallic Chemistry*, 2003, Vol. 667, N 1-2, pp. 96-102
3. Hiroaki O., Yasuko N., Tetsuo I., Munehiro N. Asymmetric Base-Catalyzed Diels-Alder Reaction of 3-Hydroxy-2-Pyrone with N-Methylmaleimide // *Chemistry Letters*, 1996, Vol. 25, N 3, pp. 193-194
4. Cioc R., Lutz M., Pidko E., Crockatt M. Direct Diels-Alder reactions of furfural derivatives with maleimides // *Green Chemistry*, 2021, Vol. 23, N 1, pp. 367-373
5. Lacerda T., Carvalho A., Gandini A. A minimalist furan-maleimide AB-type monomer and its thermally reversible Diels-Alder polymerization // *RSC Advances*, 2021, Vol. 6, N 51, pp. 45696-45700
6. Gandini A. The application of the Diels-Alder reaction to polymer syntheses based on furan/maleimide reversible couplings // *Polimeros*, 2005, Vol. 15, N 2, pp. 321-334
7. Petrelli A., Samain E., Pradeau S., Halila S. Efficient Conjugation of Oligosaccharides to Polymer Particles through Furan/Maleimide Diels-Alder Reaction: Application to the Capture of Carbohydrate-Binding Proteins // *Chembiochem*, 2017, Vol. 18, N 2, pp. 206-212

8. Gandini A., Coelho D., Silvestre A. Kinetics of the Diels-Alder reaction applied to furan-maleimide model compounds and linear polymerizations // *European Polymer Journal*, 2008, Vol. 44, N 12, pp. 137-151
9. Yarmohammadi M., Shahidzadeh M., Pirhadi V. Experimental and Theoretical Investigation of Healable HTPB Based Polyurethanes by Furan/Maleimide Diels-Alder Reaction // *European Polymer Journal*, 2015, Vol. 51, N 2, pp. 182-190
10. Truong T., Nguyen T., Ngoc M., Phan L. Study of Diels-Alder reactions between furan and maleimide model compounds and the preparation of a healable thermo-reversible polyurethane // *Journal of Polymer Science, Part A., Polymer Chemistry*, 2018, Vol. 56, pp. 1806-1814
11. Fen L., Xiaohui L., Zhang X. Dynamic Diels-Alder reactions of maleimide-furan amphiphiles and their fluorescence ON/OFF behaviours // *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2018, Vol. 16, pp. 7871-7877
12. Cassehin U., Fagla S., Gbaguidi A., Prevost J. DMF. I2 Complex as Efficient Green Catalyst in the Diels-Alder Reaction of Anthracene-9-Methanol with Maleimide // *Current Green Chemistry*, 2017, Vol. 4, N 1, pp. 45-49
13. Krivec M., Kranjc K., Polanc S., Kocevar M. Dehydrogenation/Diels-Alder Cycloaddition Domino Reaction of 9,10-Dihydroanthracene with N-Substituted Maleimides Triggered by the Application of Activated Carbon // *Current Green Chemistry*, 2014, Vol. 18, N 11, pp. 1520-1527
14. Bastin L., Nigam M., Martinus S., Maloney J. Synthesis of substituted N-phenylmaleimides and use in a Diels-Alder reaction: a green multi-step synthesis for an undergraduate organic chemistry laboratory // *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2019, Vol. 12, N 2, pp. 127-135
15. Kassehin U., Amou H., Gbaguidi F., Poupaert J. Green Synthesis of a Cantharidine Model Compound Based on the Diels-Alder Reaction of Anti-Aromatic Tetracyclone and Maleimides as a Pharmacological Probe for Topical Application // *American Journal of Organic Chemistry*, 2017, Vol. 7, N 1, pp. 1-7
16. Ondrus V., Fiserá L., Polboru K., Ertl P. ChemInform Abstract: Diels-Alder Reaction of Fulvenes with N-(3,5-Dichlorophenyl)-maleimide // *Cheminform*, 2010, Vol. 27, N 1, pp. 134-142
17. Schmidt P., Eschig S. Hydrophobization of Furan-Containing Polyurethanes via Diels-Alder Reaction with Fatty Maleimides // *Polymers*, 2019, Vol. 11, N 8, pp. 1274-1283
18. Chapelle C., Quienne B., Bonne C., David C. Diels-Alder-Chitosan based dissociative covalent adaptable networks // *Carbohydrate Polymers*, 2021, Vol. 253, N 2, pp. 117222-117229
19. Ehrhardt D., Mangialetto J., Bertouille, Durme K., Mele B. Self-Healing in Mobility-Restricted Conditions Maintaining Mechanical Robustness: Furan-Maleimide Diels-Alder Cycloadditions in Polymer Networks for Ambient Applications // *Polymers*, 2020, Vol. 12, N 11, pp. 2543-2551
20. Liang C., Li J., Xia M., Guoping L. Performance and Kinetics Study of Self-Repairing Hydroxyl-Terminated Polybutadiene Binders Based on the Diels-Alder Reaction // *Polymers*, 2017, Vol. 9, N 6, pp. 200-207
21. Tobia D., Harrison R., Phillips B., White T. Unusual stability of N-methylmaleimide cycloadducts: characterization of isobenzofuran retro-Diels-Alder reactions // *J. Org. Chem.*, 1993, Vol. 58, pp. 6701-6706
22. Rao V., Navath S., Kottur M., McEthanon J. An efficient reverse Diels-Alder approach for the synthesis of N-alkyl bismaleimides // *Tetrahedron Letters*, 2013, Vol. 54, N 37, pp. 5011-5013
23. Rao V., Navath S., Kottur M., McEthanon J. An Efficient Reverse Diels-Alder Approach for the Synthesis of N-Alkyl Bismaleimides // *Cheminform*, 2013, Vol. 44, N 52, pp. 352-367
24. Xuanxuan L., Pengfei D., Zheng Z., Wang X. Kinetic study of Diels-Alder reaction involving in maleimide-furan compounds and linear polyurethane // *Polymer Bulletin*, 2013, Vol. 70, pp. 2319-2335
25. CHaudhuri S., Phelan T., Levine M. Cyclodextrin-promoted Diels Alder reactions of a polycyclic aromatic hydrocarbon under mild reaction conditions // *Tetrahedron Letters*, 2015, Vol. 56, N 13, pp. 1619-1623
26. Marchan V., Ortega S., Pulido D., Pedroso E. Diels-Alder cycloadditions in water for the straightforward preparation of peptide-oligonucleotide conjugates // *Nucleic Acids Res.*, 2006, Vol. 34, N 3, pp. 24-31

27. Mirgane N., Kotwal S., Kamik A. Ionic liquids promoted Diels-Alder reaction between anthrone and maleimides // *Central Eur. J. Chem.*, 2010, Vol. 8, N 2, pp. 356-360
28. Ligong L., J. Warrener, Ronald N. A Direct Route to 4,5-Diazaphthalimides by the Unprecedented Reaction of Maleimides with *s*-Tetrazines // *Australian Chem. Journal*, 2018, N 3, pp. 432-456
29. Grochowicz M., Paczkowski P., Gawdzik B., Gaw B. Diels–Alder Reaction as a Tool to Modify the Surface of Polymeric Microspheres // *Adsorption Sciences and Technology*, 2015, Vol. 33, N 6-8, pp. 711-724
30. Madi C.M, Heisshorn S. Rapid Diels–Alder Cross-linking of Cell Encapsulating Hydrogels // *Chem. Mater.*, 2019, Vol. 31, N 19, pp. 8035-8043
31. Amant A.S., Lemen D., Florians S., Mao S. Tuning the Diels-Alder Reaction for Bioconjugation to Maleimide Drug-Linkers // *Bioconjug. Chem.*, 2018, Vol. 29, N 7, pp. 2406-2414
32. Lording W., Fallon T., Sherburr M., Paddon-Row M. The simplest Diels–Alder reactions are not *endo*-selective // *Chem. Sciences*, 2020, Vol. 11, N 43, pp. 11915-11926
33. Johari N-L., Hassan N-H., Nurul H. A Facile Approach of Diels-Alder Reaction in Imidazolium-based Ionic Liquids at Room Temperature // *Oriental Journal of Chemistry*, 2014, Vol. 30, N 3, pp. 234-241
34. Akalay D., Durner G., Bats J., Gobel M. C₂-symmetric bisamidines: Chiral Brønsted bases catalysing the Diels-Alder reaction of anthrones // *Beilstein J. Org. Chem.*, 2008, Vol. 4, N 28, pp. 1172-1179
35. Romdhane H.B., Chaabouni M.R., Sillion H. A Model study for Diels – Alder reaction of bicyclopentadienyl monomer with bismaleimides. Benzylcyclopentadiene: synthesis, characterization and Diels – Alder reaction with N-(4-benzoyl)-phenylmaleimide // *Chemie*, 1999, Vol. 10, pp. 134-139
36. Matsumoto K., Kimura S. Diels-Alder reaction of Ni(II) β-vinyl-meso-tetraphenylporphyrin with acetylenedicarboxylate and N-phenyl maleimide // *Heterocyclic Communications*, 2000, Vol. 6, N 1, pp. 32-38
37. Gacal B., Durmaz H., Tasdelen M.A., Hizal G. Anthracene–Maleimide-Based Diels–Alder “Click Chemistry” as a Novel Route to Graft Copolymers // *Macromolecules*, 2006, Vol. 39, N 16, pp. 5330-5336
38. McElhanon J., Zifer T., Kline S., Wheeler D. Thermally Cleavable Surfactants Based on Furan–Maleimide Diels–Alder Adducts // *Langmuir*, 2005, Vol. 21, N 8, pp. 3259-3266
39. Naghiyev Y. Synthesis of New Halogen-Containing Norbornene Adducts Based on N-Substituted Imides of 2,3-Dichlorobicyclo[2.2.1]Hept-5-ene-2,3-Dicarboxylic Acids and Hexachlorocyclopentadiene // *Current Organic Chemistry*, 2018, Vol. 7, N 2, pp. 1-3
40. Naghiyev Y. N-substituted imides of dichloromaleic acid as a catalyst for liquid phase aerobic oxidation of isopropylbenzene // *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2021, Vol. 22, N 1, pp. 90-100

Информация об авторах

Я.М. Нагиев – ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Института катализа и неорганической химии НАНА.

Information about the authors

Ya.M. Nagiev – leading researcher Institute of catalysis and inorganic chemistry NASA.

Вадим Викторович Проняев

ООО «Цвет» (издательская и научная деятельность), Воронеж,
Россия, orion22@box.vsi.ru

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРИРОДЫ НАШЕГО СОЗНАНИЯ ВО ВЗАИМОСВЯЗИ С ТЕОРИЯМИ ГАМИЛЬТОНА И ХОДЖА

Аннотация. Главное в статье – прослеживание некоторой связи между Природой нашего сознания и задачей тысячелетия, – гипотезой Ходжа (теорией Ходжа), а также теорией Гамильтона. Всё это, в аспекте передачи информации с позиции системного анализа. С использованием таких математических знаний, как проблемы турбулентности жидкости, известной диффузии Арнольда, исходящая из канонической теории возмущений, деформации скобок Пуассона с расширением алгебр Ли контактных векторных полей, а именно алгебры Вирасоро и других областей математических знаний, при сопоставлении их некоторых объектов, строятся модели, в том числе с использованием модели нашего сознания (в контексте мыслительных процессов с квантовой «накачкой»), которые призваны именно в какой – то мере продвинуться в решении известной задачи тысячелетия – гипотезе Ходжа. В смысле, здесь идёт значительное усложнение гипотезы Ходжа. С надеждой на то, что в дальнейшем, возможно ослабляя определённые требования к этой проблеме, всё-таки приблизится к её решению. При этом, основной «инструментарий», с помощью которого происходит это сопоставление с последующим объединением («взаимопроникновение») этих областей знаний, это — теория Гамильтона. Из всего этого, в дальнейшем, может возникнуть весьма интересное Приложение с практическим применением касающееся Природы нашего сознания.

Ключевые слова: гипотеза Ходжа, диффузия, поле, резонанс, гамильтоново, скобки Пуассона, уравнение, Кортвега-де Фриза, диафантовы приближения, вращение

Vadim V. Pronyaev

ООО «Cvet» (publishing and scientific activity), Voronezh, Russia, orion22@box.vsi.ru

MATHEMATICAL MODELS OF THE NATURE OF OUR CONSCIOUSNESS IN CONNECTION WITH THE THEORIES OF HAMILTON AND HODGE

Annotation. The main thing in the article is to trace some connection between the Nature of our consciousness and the millennium task – the Hodge hypothesis (Hodge theory), as well as Hamilton's theory. All this, in the aspect of information transfer from the position of system analysis. Using such mathematical knowledge as the problems of fluid turbulence, the well-known Arnold diffusion, proceeding from the canonical perturbation theory, the deformation of Poisson brackets with the extension of Lie algebras of contact vector fields, namely the Virasoro algebra and other areas of mathematical knowledge, when comparing some of their objects, models are constructed, including using the model of our consciousness (in the context of thought processes with quantum "pumping"), which are designed to advance to some extent in solving the well-known millennium problem – the Hodge hypothesis. I mean, there is a significant complication of the Hodge hypothesis here. With the hope that in the future, possibly relaxing certain requirements for this problem, it will still come closer to solving it. At the same time, the main "toolkit" with which this comparison takes place with subsequent unification ("interpenetration") of these fields of knowledge, this is Hamilton's theory. From all this, in the future, a very interesting Application with practical application concerning the Nature of our consciousness may arise.

Keywords: Hodge hypothesis, diffusion, field, resonance, Hamiltonian, Poisson brackets, equation, Korteweg-de Vries, Diaphantine approximations, rotation

1. Введение

Вначале заметим, что по материалам данной статьи поданы в Роспатент заявки на изобретение (как на «способ»). Статья междисциплинарная. Последнее время формируются обширные области исследования богатые фундаментальными результатами и Приложениями именно на основе взаимопроникновения идей, достижений, методов, анализа из различных областей математических знаний, например топологии, алгебраической топологии, комбинаторной геометрии, гомологической алгебры, математической физики и т.д.. Многие из этих исследований основано на сопоставлении подобных приёмов, действий с последующим обобщением. Здесь, чтобы далее продвинуться в решении известной задачи тысячелетия — гипотезы Ходжа, предлагается некоторое её усложнение, с надеждой на то, что в дальнейшем, ослабляя некоторые требования или условия, постепенно продвигаться к её решению. Напомним эту гипотезу, - « на любом невырожденном проективном комплексном алгебраическом многообразии, любой класс Ходжа представляет собой рациональную линейную комбинацию классов алгебраических циклов». В этой задаче прослеживается «взаимопроникновение» таких разделов математических знаний, как анализ, алгебра и топология. Усложнение здесь, состоит в том, чтобы добавить к этим разделам ещё и наработки в известной диффузии Арнольда, квантовой теории поля и турбулентности жидкости, деформации скобок Пуассона и алгебры Вирасоро. Более того, привлечь некоторые особенности нашего сознания. В дальнейшем, могут из всего этого возникнуть некоторые интересные Приложения. И всё это в аспекте передачи информации с позиции системного анализа.

Что, касается ранее упомянутого нашего сознания, то приведём простой пример или факт. Например, представим себе, что необходимо преодолеть весьма сложную траекторию именно двигаясь по ней на велосипеде. Однозначно, что цирковой акробат будет преодолевать её намного успешнее и быстрее чем робототехническое устройство (акробат будет как бы «отводить душу», а это устройство скорее всего упадёт). Грубо говоря, акробат в своём сознании при движении в отличии от этого устройства с ЭВМ — не решает дифференциальных уравнений. Так вот, гипотеза Ходжа с последними наработками в её продвижению к решению, скорее всего напоминает это устройство. Это к тому, что эту задачу тысячелетия надо решать с условием вызова времени, т. е. будущего, в смысле дальнейшего аспекта развития математических наук. И здесь возникает естественный вопрос. Всё-таки, хотя бы в этом случае с акробатом — как «работает» его (наше) сознание и вообще, — как это связано с гипотезой Ходжа? Довольно известно, что У. Ходж хотел использовать дифференциальное уравнение для распределения классов когомологий по типам. И почему наше сознание находит гораздо более эффективный путь на приведённом выше примере? Может смысл гипотезы Ходж рассматривая её именно в перспективе развития математических наук «морально» устарел? Об этом подробнее далее.

2. Вспомогательные результаты

Обратимся к статье [1], где рассматриваются аналитические оценки с численным моделированием по части известной диффузии Арнольда в простой нелинейной системе. При этом, что важно - рассчитывается диффузия Арнольда вдоль резонанса именно с внешним полем. Напомним, что одним из основных понятий при изучении нелинейных систем является понятие нелинейного резонанса, который играет важную роль при возникновении стохастичности в гамильтоновых системах. Сложность динамики системы при взаимодействии нелинейных резонансов может привести к различным эффектам. Например, при числе свободы, больше двух, стохастические слои различных резонансов в фазовом пространстве пересекаются и формируют единую связанную сеть, при движении по которой становится возможным переход траектории одного резонанса на другой, даже если

возмущение мало. Как известно, это явление и получило название диффузии Арнольда. Воспользуемся этим при рассмотрении, в аспекте сопоставления некоторых положений диффузии Арнольда с известным уравнением Кортевега-де Фриза посредством применения (использования) некоторых областей математических знаний. Из этого, в дальнейшем, может возникнуть интересное Приложение. Заметим, что уравнение Кортевега-де Фриза допускает существование солитонов в решении. Солитон — структурно устойчивая уединённая волна, распространяющаяся в нелинейной среде. Например, напомним некоторые свойства *лазерных солитонов*. Это — движение и вращение комплексов вихревых солитонов (траектория движения — окружность) начинается уже для слабо связанных пар. Напомним, что диссипативные солитоны называют автосолитонами (автосолитоны возбуждаются пороговым образом, т. е. нужен достаточно большой вброс).

2.1. *Представление некоторых областей математических знаний задействованных в данной статье.*

а) Напомним из [2], что для общепринятого описания диффузии Арнольда, используют трансверсально гиперболические торы, обеспечивающие проверку оптимальности показателя устойчивости $a(n)$ связанного с числом измерений. При этом, для $m = 0$ (где m — параметр возмущения) гамильтониан H имеет инвариантные торы размерности n . Для гамильтониана H довольно развита методика вычисления, это — интегралы Пуанкаре-Мельникова. Заметим, что гамильтониан H разлагается в сумму:

$$H = H_1 + H_2 + em\Phi(q, f) \quad (1),$$

$$H_1 = \frac{1}{2} p^2 + e(\cos q - 1) \quad (1a),$$

$$H_2 = \frac{1}{2} I^2 \quad (1б),$$

где e — параметр возмущения, I — частота, p, q — обозначают переменные действия (угол интегрируемого гамильтониана), f и Φ — некоторые параметры.

Здесь, при $m > 0$ устойчивое (+) и неустойчивое (-) многообразия тора определяются уравнениями вида

$$H_1 = \wedge + (q, p, I, f) \quad (1в); \quad \frac{1}{2} I_j^2 = \frac{1}{2} w_j^2 + \wedge j + (q, p, I, f), \quad j = 1, 2, \dots, n. \quad (1д).$$

Функции $\wedge +$ и $\wedge j +$ обращаются в ноль при $m = 0$. В [2], для конкретного примера (уравнения маятника), приводятся варианты формулы Пуанкаре-Мельникова. Разности $\wedge = \wedge^+ - \wedge^-$ и $\wedge j = \wedge j^+ - \wedge j^-$ на некоторой плоскости, которые соответственно называют s и s_j . Далее, для того, чтобы построить «переходные цепочки» между гиперболическими торами, необходимо найти гетероклинические пересечения между устойчивыми и неустойчивыми многообразиями двух торов с частотами, соответственно - $w^{(1)}$ и $w^{(2)}$. Затем решают систему:

$$\wedge = \wedge H_1 = 0 \quad (1з); \quad \frac{1}{2} w_j^{(1)2} + \wedge_j^{(1)-} = \frac{1}{2} w_j^{(2)2} + \wedge_j^{(2)+}, \quad j = 1, \dots, n \quad (1е).$$

Если разность частот мала по сравнению с m , разрешимость этой системы эквивалентна, по теореме о неявной функции, разрешимости следующей лианезированной системы, где величины s и s_j вычисляются при общем промежуточном значении w , лежащем между $w^{(1)}$ и $w^{(2)}$:

$$s = 0; \quad s_j = \frac{1}{2} w_j^{(2)2} - \frac{1}{2} w_j^{(1)2}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (1ж).$$

Здесь, вектор частот гамильтониана H имеет вид $(0, w)$ принадлежащий множеству вещественных чисел \mathbb{R}^N ($N = n+1$), при этом резонанс w определяет *двойной резонанс* для H (N — число независимых частот).

В [2] приведены некоторые трудности при подобных вычислениях, это, например, то, что выживают в точности те трансверсально гиперболические торы, которые отвечают диофантовым частотам; если рассматриваются трансверсально гиперболические торы с r -кратным резонансом размерности

$$d = N - r, \text{ необходимо вычислять матрицу функций размера } r \times r \text{ и др..}$$

Данное изложение диффузии Арнольда, находится в весьма корректной позиции с численными экспериментами (см. [2]).

б) Далее представим другой раздел математических знаний, это — деформации скобок Пуассона и расширения алгебр Ли контактных векторных полей [3].

Алгебра Ли здесь рассматривается в контексте квантования Вейля и алгебры Вирасоро. Алгебра Вирасоро — центральное расширение алгебры Ли векторных полей. Смысл процедуры квантования состоит в замене алгебры функций на симплектическом многообразии на некоторую алгебру самосопряжённых операторов, действующих в гильбертовом пространстве. При этом произведение функций переходит в произведение операторов и перестаёт быть коммутативным, т. е. возникают деформации алгебры функций в классе ассоциативных алгебр. Билейная операция $\{F, G\}$ на пространстве функций на некотором многообразии называется скобкой Пуассона, если она кососимметрична

$\{F, G\} = -\{G, F\}$ и удовлетворяет некоторым тождествам — Якоби и Лейбница (более подробно в [3]).

Напомним, что известное уравнение Кортевега-де Фриза (KdV)

$$u' = 3u'u + cu''',$$

(где $u = u(t, r)$, $u' = du/dt$, $u'' = du/dh$, c - число; u — точка пространства (элемент) линейных функционалов на конечномерной алгебре Ли, реализуется как векторное поле на пространстве, двойственном к алгебре Вирасоро, - гамильтоново относительно двух естественных пуассоновых структур. Это даёт простой способ интегрирования уравнения KdV.

Напомним, что поле $c(I)$ с гамильтонианом $I_1(u)$ - гамильтоново относительно скобки Пуассона $\{, \}_0$.

Рассмотрим гамильтоново векторное поле $c(I_1)$, которое снова гамильтоново относительно структуры $\{, \}_0$ с гамильтонианом $I_2(u)$. Причём сам гамильтониан находится в инволюции с любой функцией относительно скобки $\{, \}_0$, т. е. все гамильтонианы поля касаются её линий уровня. Имеем

$$I(u) = (x_0, u), \quad x_0 \text{ и } u \text{ — произвольные элементы (2).}$$

Повторяя эту процедуру, получают цепочку функций $I, I_1, \dots, I_k, \dots$. Далее, рассматривая скобку Пуассона

$$\{, \}_0 + g\{, \} \quad (2a)$$

(чтобы показать, что на каждом шагу гамильтоново поле с гамильтонианом I_k относительно структуры $\{, \}$ будет гамильтоновым также относительно структуры $\{, \}_0$), в конечном итоге имеют следующий её инвариант, это гамильтониан -

$$I_g = I + g I_1 + \dots + g^k I_k + \dots \quad (2б).$$

Здесь I_g есть инвариант скобки (2). При этом все функции I_k находятся в инволюции друг с другом:

$$\{I_k, I_n\} = \{I_k, I_n\}_0 = 0 \quad (2в)$$

$$\text{и } \{I_k, I_n\} = \{I_{k+1}, I_n\}_0 = \{I_{k+1}, I_{n-1}\} = \dots \quad (2г).$$

В итоге имеем, что все функции являются первыми интегралами каждого из векторных полей $c(I_k)$. Важно отметить, что с учётом коцикла (являющимся кограницей) скобки Пуассона $\{, \}$ и $\{, \}_0$ и линейную комбинацию $a\{, \} + b\{, \}_0$ называют *пуассоновой парой*. Эта пара позволяет построить цепочку функций I_k в инволюции.

В статье [4] (как частный случай для исследования конкретного явления) при «наложении» (привнесении) известных результатов из динамических систем на многообразиях, в частности случая класса вращения как топологический инвариант на нильпотентном многообразии, - на результаты диффузии Арнольда (более подробно в [2]), возможно «приблизиться» трансверсально к резонансным поверхностям по Нехорошеву. В смысле движения точки в составе потока по шаровой координатной окрестности, причём важно то, что топологизируемость этого класса вращений согласована с резонансными поверхностями конкретного явления из диффузии Арнольда.

2.2. *Предложение № 1:* При сопоставлении объектов из областей математических знаний: диффузии Арнольда, деформации скобок Пуассона с алгеброй Вирасоро в контексте рассмотрения взаимосвязи с уравнением Кортевега — де Фриза, а именно обозначений и выражений; гамильтонианы $I(u)$ из (2), также $I_1(u)$ и $I_2(u)$ возможно сопоставить в разных вариациях с гамильтонианами (в т. ч. с их разложениями) — выражениями (1), (1а), (1б) и

(1в); выражения (2в) и (2г) возможно сопоставить соответственно с (1г) и (1е); выражение (2б) с выражениями с (1) по (1д), при этом случай класса вращения как топологический инвариант на нильпотентном многообразии, совместно с инволюцией из (2в) и (2г) и диафантовыми приближениями будут играть роль некоего «регулятора» обеспечивающий двойной резонанс в аспекте, в смысле цели - рассмотрения теории солитонов, а именно лазерных солитонов (в т.ч. и вихревыми)во взаимодействии с их с другими физическими средами (с позиции резонансов, рассматриваемых ни как препятствие, а как «подспорье» для получения определённых эффектов конкретного Приложения).

Набросок доказательства

Заметим, здесь самое главное, это то, что для обеспечения *перехода траектории одного резонанса* на другой имеются все условия, т. е. «маневр» с необходимой *комбинацией* (очевидно, вышеуказанные сопоставления в Предложении - корректны, т. к. в их основе лежит теория Гамильтона, или гамильтоновость). Во-первых, лазерные солитоны, например движение комплексов вихревых солитонов, возможно искусственно генерировать с необходимыми параметрами (имеем *фактор управления*), которые могут обеспечить сопоставление объектов указанных в Предложении (см. выше), т. е. задать нужную топологизируемость класса вращения согласованную с резонансными поверхностями (и с нужными частотами — см. (1е)). Более того, скобка Пуассона (2а) задаёт инволюцию функций (гамильтонианов) довольно в широких пределах. Во-вторых, более тонкая «корректировка» для перехода этой *траектории* могут обеспечить известные результаты с довольно развитой «техникой» из теории приближений — диафантовы приближения (см. там же — в [2]). В третьих, как аналогом, в аналитических оценках с численным моделированием возможно руководствоваться вышеупомянутой статьёй [1]. Все эти факторы будут выступать в качестве «регулятора», обеспечивающего нужную *комбинацию* действия резонансов

(*r-кратных* - при необходимости) при взаимодействии лазерных (вихревых) солитонов с конкретной *физической средой*.

В итоге, будем иметь необходимое резонансное состояние при помощи генерирования вихревых лазерных солитонов в конкретной физической среде с переходом траектории.

Задача: представляется интересным дальнейшее исследование с учётом данного анализа с *переходом траектории* во взаимосвязи с аналогичным анализом с *траекторией реализации* проблем турбулентности жидкости из статьи [5] для большей детерминированности изучаемых физических сред, а также учесть задачу о движении двух притягивающихся точек по сфере в аспекте топологического анализа гамильтоновой системы с некоммутативным полным набором интегралов из статьи [6].

3. Приложение

Заметим, что в роли «физической среды» может быть и наш мозг, или наше сознание. Объясним это с позиции некоего обзора. В [7], рассматривается квантовая конформная теория поля. Напомним, классическое конформное поле представляет собой тензорную величину на комплексной кривой. При этом, совокупность таких полей рассматривается как величина накрытия этой кривой, а квантование означает переход к некоммутативным накрытиям. Каждая кривая имеет внутренние степени свободы (модули) и рассматривается вместе со всей деформацией. В смысле, здесь имеем дело с квантовыми деформациями, т. е. некоммутативными пространствами, «проецирующимися» на некоммутативные базы (отдельные слои не могут быть изолированы друг от друга и рассматриваются в коллективном аспекте). В итоге имеем дело не с отдельными полями, а с конформными семействами конформных квантованных полей.

Здесь, важную роль играет некоторое приводимое представление уже упоминаемое выше – алгебры Вирасоро, это – модель модулей Верма над ней. Действие алгебры Вирасоро в модели задаются некоторыми формулами (более подробно в [7]). Пространство модели отождествляется с пространством аналитических функций от бесконечного числа переменных. И здесь подходим к главному — редукциям квантовой конформной теории

поля к квантовой проективной теории поля (КПП). Напомним, что существует точный функтор из категории всех ЛКПА (локальные конформные полевые алгебры) в категории всех ЛППА (локальные проективные полевые алгебры). Особенность КПП - операторных алгебр (с набором первичных полей) связан также с присутствием в ней квантовогрупповыми симметриями. Для операторных полей имеют место некоторые перестановочные соотношения.

В продолжение статей [8], [9], [10] и [11], где анализируется наше сознание в аспекте известных высказываний учёного нейробиолога профессора П.М. Балабана, что в нашем мозге мыслей нет, в смысле мозг только участвует в мыслительном процессе, напомним также и о подтверждённом в научных экспериментах факте «резервирования информации» и это касается экспериментов над нашим мозгом/сознанием (мыслительный процесс есть следствие от резонанса с «участием» пространства-времени и нашего мозга, т. е. некая абстрактная форма).

К этому стоит добавить, что здесь явно прослеживается некая связь с Предложением (см. выше).

Во-первых, имеем действие алгебры Вирасоро для обоих случаев, т. е. для нашего сознания (мыслительного процесса) вполне может подойти теория Гамильтона с диффузией Арнольда. Насчёт последней, в [10] и [11] об этом уже упоминалось.

Во-вторых, упомянутой выше комплексной кривой очевидно можно сопоставить траектории диффузии Арнольда. Это сопоставление назовём *общей траекторией*.

И в третьих, самое главное, – упомянутая выше КПП с соответствующими алгебрами и симметриями, на основании вышесказанного, играет важную роль в понимании нашего сознания (мыслительного процесса). Потому как очевидно, что сама проективность от квантовой теории поля и есть сам наш мыслительный процесс (или наше сознание), т. е. имеем абстрактную форму (абстрактная математика).

И здесь важно отметить, - возможно ли хоть как то экспериментально «обнаружить» эту «проективность» («абстрактность»), или всё таки, что не материально – обнаружить никогда не удастся? Или хоть как-то повлиять на это.

Насчёт последнего (в смысле повлиять), представим некоторые соображения. Довольно известно, что в нашем мозге передача импульсов осуществляется химическим путём с помощью медиаторов, или электрическим путём посредством прохождения ионов из одной клетки в другую. Что, если к этому процессу «подключить» лазерное излучение с солитонами, в том числе и вихревыми с резонансным состоянием и диффузией Арнольда (см. выше, т. е. *общую траекторию*), при этом избегая нагрева тканей головного мозга (такие опыты как известно с животными проводятся; вспомним также хорошо освоенную лазерную нейрохиргию с навигацией по части удаления опухоли головного мозга)? Заметим, что с помощью лазера можно передавать информацию. Нужны экспериментальные исследования.

Возвратимся к гипотезе Ходжа, при этом напомним, что алгебраический цикл (заметим, что, чем больше уравнений, тем меньше становится многообразие) есть именно комбинация объектов имеющих *геометрическую* интерпретацию. Это к тому, что этому, как некий аналог вполне можно сопоставить *общую траекторию* (это сопоставление более усиливается — см. далее по тексту). При этом, многообразие со многими измерениями (из гипотезы Ходжа) возможно сопоставить наше сознание (с мозгом). Кстати, наш мозг, как довольно известно существует в 11-ти измерениях. При этом заметим, что, например четырёхмерное пространство возможно представить как бесконечное количество трёхмерных расположенных по четвёртой оси координат. Это, на всякий случай для усложнения объёмов этой гипотезы.

С учётом вышесказанного, снова обратимся к примеру с акробатом, где его движение по сложному маршруту (траектории) возможно сопоставить с этой *общей траекторией*. Очевидно, что вычисления аналогичные произведённые ЭВМ робототехнического устройства, аналогичны в конечном итоге наличию этой *общей траектории* в сознании

акробата. И здесь, не менее важно, что акробат абсолютно не замечает в своём сознании подобных вычислений, т. е. *возможно*, в его сознании они «выполняются» *мгновенно* — в контексте некоего резонанса. Или, происходит мгновенное «задействование» зарезервированной информации (см. статьи [8], [9], [10], [11]), т. е. грубо говоря - без «мгновенного» решения дифференциальных уравнений (как лишних операций в контексте действия нашего сознания).

Как известно, из [12], гипотеза Ходжа связана с теорией промежуточных якобианов, в которой изучаются алгебраические циклы с помощью комплексных торов и отображения Абеля — Якоби q . При этом, эти комплексные торы меняются голоморфно, многообразие X меняется в голоморфном семействе $H \rightarrow T$, где H — тотальное пространство, а T есть *неособая связная кривая*. Заметим, если a — цикл коразмерности p на H , специализации a_t которого гомологичны нулю на X_t , то можно изучать, как отображение $q(a_t)$ меняется в зависимости от t . Очевидно, что эту *неособую связную кривую* возможно сопоставить с этой *общей траекторией*. Это ещё больше усиливает позиции вышеуказанного сопоставления. При этом, меняющееся отображение $q(a_t)$ возможно сопоставить с меняющимися мыслительными процессами нашего сознания. Вобщем в результате этих сопоставлений имеем достаточно стройную конструкцию или модель связи нашего сознания с теорией Ходжа.

Вернёмся к статье [5], в которой исследуются проблемы турбулентности жидкости на основе твисторных пространств, гомологических умножений и т. д.. При этом важную роль играют энергетические критерии и там есть самое главное — так называемая траектория реализации, которую возможно сопоставить с вышеуказанными траекториями. Более того, само состояние тубуленности жидкости, именно в определённый момент времени (застывшее - как фото), возможно сопоставить с многообразием теории Ходжа.

Также довольно известная теорема *алгебраичности локусов Ходжа* говорит в пользу гипотезы Ходжа (именно с использованием рациональных коэффициентов).

В связи с вышесказанным, сформулируем (подытожем) следующее Предложении № 2:

Предложение № 2: Если исходить из того, что гипотеза Ходжа верна на основании вышеуказанных сопоставлений с общей траекторией, главное из которых наше сознание (мыслительный процесс), то представляется интересным начать решать обратную задачу (проверку), т. е. по аналогии с другой задачей тысячелетия — P/NP; в смысле здесь должно быть $P = NP$ (это и есть некоторое усложнение этой гипотезы, см. также далее по тексту).

Здесь, в теоретическом и практическом плане для будущих исследований, представляется также интересным, если допустим между именно 2-мя многообразиями, соответственно сознаниями 2-ух человек найти общую траекторию, в контексте алгебраических циклов, используя при этом (в практическом плане - генерирование лазерных солитонов, в том числе и вихревых от двух лазеров с соответствующими параметрами в достаточно широком диапазоне и с безопасным воздействием на мозг в аспекте переноса информации), где основную роль играет (в этой траектории) *диффузия Арнольда*. Ясно, что здесь идёт речь об экспериментальном переносе сознания (ведь тело ничто, сознание — всё). При этом, понятно должна быть соблюдена *этическая сторона* (всё по договорённости), или кто-то должен находиться в критическом жизненном состоянии и т. п..

Вместо одного человека может быть, например носитель с квантовым «наполнением». Всё это возможно случится в относительно близком будущем. Заметим, что Нобелевский лауреат Р. Сперри показал, что у людей с перерезанной перемычкой, соединяющей левое и правое полушарие мозга, возникают две независимые личности (одна в левом, другая в правом полушарии). При этом надо помнить, что возможно перенос сознания (в будущем) упомянутого в статье [11], может закончиться не совсем благополучно.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Малышев А.И., Чижова Л.А., Диффузия Арнольда простой нелинейной системы: аналитические оценки и численное моделирование, ж/ Известия вузов, Прикладная нелинейная динамика, 2009, №1, т. 17, С. 46- 55.
2. Лошак П., Каноническая теория возмущений: подход, основанный на совместных приближениях, ж/УМН, 1992, Т. 47, вып. 6(288), С. 59- 137.
3. Овсиенко В.Ю., Роже К.В., Деформация скобок Пуассона и расширения алгебр Ли контактных векторных полей, ж/УМН, Т. 47, вып. 6(288), С. 141- 191.
4. Pronyaev V.V., To futher the development of Arnold diffusion, 11th International scientific conference “European Applied Sciences: modern approacches in scientific researches”, 10 August 2014, Stuttgart, Germany, P. 20-24.
5. Проняев В.В. В поисках эффективных подходов в решении проблем турбулентности жидкости с позиции разных областей математики, ж/ Проблемы эволюции открытых систем (Казахстан), 2019, Т. 2, июль-дек., С. 81-90.
6. Александров И.В., Топологический анализ гамильтоновой системы с некоммутативным полным набором интегралов, ж/Вестник Московского университета, 1990, №3, серия 1, математика, механика, С. 13 ... 18.
7. Юрьев Д.В., Квантовая конформная теория поля как бесконечномерная некоммутативная геометрия, ж//УМН, 1991, Т. 46, вып.4 (280), С. 115 ... 134.
8. Проняев В.В., О математической модели детерминированной необратимости в природе хаоса и порядка, ж/Вестник БГПУ им. М. Акмуллы, 2020, №2 (55), С. 33 ... 42.
9. Проняев В.В., О конфликте между обратимостью механики Ньютона и необратимостью реалий нашего Мироздания, ж/Вестник БГПУ им. М. Акмуллы, 2021, №2(59), С. 76 ... 81.
10. Проняев В.В., Математическая модель мыслительных процессов (физика сознания), ж/Вестник Мордовского университета, 2015, №3, Т. 25, С. 103 ... 111.
11. Проняев В.В., Опережая время. Квантовый компьютер будущего с задачей тысячелетия P\NP, ж/Вестник БГПУ им. М. Акмуллы, 2018, №1 (45), С. 5...15.
12. Фултон У., Теория пересечений, М., Мир, 1989, перев.с англ.В.И.Данилова, С. 474, 475.

Информация об авторах

В.В. Проняев – патентовед ООО «Цвет».

Information about the authors

V.V. Pronyaev – patent specialist of ООО «Cvet».

Чингиз Князь оглу Расулов¹, Гюльнар Аллахверди гызы Гусейнова²

^{1,2}Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук
Азербайджана, Баку, Азербайджан

¹rchk49@mail.ru

²gulnar.huseynova678@mail.ru

Автор, ответственный за переписку: Расулов Чингиз Князь оглу, rchk49@mail.ru

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области экстрактивного спектрофотометрического определения ионов меди. Показаны основные экстрагенты, используемые для экстрагирования ионов меди с последующим определением полученного комплекса спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: экстракция, спектрофотометрия, ионы меди., экстрагенты, лиганды, комплексные соединения

Chingiz K. Rasulov¹, Huseynova Gulnar Allaxverdi gizi²

^{1,2}Institute of petrochemical processes of the National academy of sciences of Azerbaijan,
Baku

¹rchk49@mail.ru

²gulnar.huseynova678@mail.ru

Corresponding author: Rasulov Chingiz Knyaz, rchk49@mail.ru

DETERMINATION OF COPPER IONS BY EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRY

Abstract. The results of studies in the field of extractive spectrophotometric determination of copper ions are presented. The main extractants used for the extraction of copper ions are shown, followed by determination of the obtained complex by the spectrophotometric method.

Keywords: extraction, spectrophotometry, copper ions, extractants, ligands, complex compounds

В этой работе показаны результаты исследований по определению ионов меди методом экстрактивной спектрофотометрии. Так, в работе [1]. разработан чувствительный, точный и быстрый спектрофотометрический метод определения Cu (II) в аналитических пробах с использованием нового хромогенного реагента азо-Шиффа основания 1-((4-(1-(2-гидроксифенилимино)этил)-фенил) диазенил)нафталин-2-ол (HPEDN). Синтезированный новый лиганд (азо-Шиффово основание) образовал комплекс с медью (II) и был охарактеризован с использованием УФ/видимой спектроскопии, ИК-спектров, спектров ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, молярной электрической связи и измерения их температур плавления. Полученный комплекс имел коричневый цвет с максимумом поглощения при $\lambda_{\max} = 500$ нм при pH = 9. Закон Бера соблюдается в диапазоне концентраций от 1,7 до 5,4 мкг/мл. Значения молярной абсорбции и чувствительности по Сэнделлу комплекса Cu(II) составили $0,5038 \cdot 10^4$ л /моль см⁻¹ и 0,0039 мкг/см² соответственно. Структуру полученного комплекса исследовали методами непрерывного варьирования, мольного отношения и наклонного анализа. Полученные результаты показали, что комплекс имеет молярное соотношение (1:2) (M:L), и эти результаты показали, что этот метод был более чувствительным, более точным благодаря расчету (Re, Erel, RSD) %. Этот метод применялся для определения Cu(II) в сплаве.

Исследование [2] включало получение и диагностику нового лиганда 4,5-бис(4-метоксифенил)-2-(*m*-толилдиазенил)-1Н-имидазола) (ВМТГ - азосоединения.. Показано использование этого реагента для экспресс-спектроскопии на ион меди (II) в бинарном растворе воды. Цвет фиолетовый с ионом и показывает наибольшее поглощение при $\lambda_{\max} = (573) \text{ нм}$ ($\text{pH} = 8$). Было обнаружено, что это реагент со стабильностью более (24 часов), когда pH лучше всего с соблюдением Закон Бера в диапазоне концентраций (0,1–6,0 мкг/мл). Влияние нескольких факторов, включая величину эффекта поглощения концентрация реагента, время реакции, маскирующий агент, последовательность добавления и влияние различных параметров, таких как влияние катионов и анионов, и влияние ионной силы и температурного воздействия. Комплекс исследовали при различных молярных соотношениях реагент - металл,

В работе [3] разработан новый селективный и высокочувствительный спектрофотометрический метод определения меди (II) с использованием нового хромогенного реагента N,N'-биссалицилиден-2,3-диаминопиридина (H_2IF). Поглощение измеряли при $\lambda_{\max} = 414 \text{ нм}$. Условия эксперимента были оптимизированы, и закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 6,35–318 мкг/л меди. Молярная абсорбционная способность комплекса была рассчитана и составила $1,46 \times 10^5 \text{ л/моль см}^{-1}$. Пределы обнаружения и количественного определения были рассчитаны и составили 6,38 мкг/л и 21,27 мкг/л соответственно. Рассчитанное относительное стандартное отклонение ($n = 5$) составило 0,62% для стандартного раствора, содержащего 63,5 мкг/л меди (II). Исследованы интерференционные эффекты обычных ионов и представлена статистическая оценка полученных результатов. Разработанный метод применен для определения меди в пробах воды. Надежность и точность разработанного метода подтверждена анализом эталона сточных вод.

Разработан новый спектрофотометрический метод проточной инъекции для определения ионов Cu(II) в аналитической пробе. Метод основан на взаимодействии ионов Cu(II) с реагентом 1-(4-(1-(2-гидроксифениламино)этил)фенил)диазенил)нафталин-2-ол (ГФЭДН) [4]. В присутствии буфера. раствор имеет pH, равный 9, с образованием водорастворимого стабильного комплекса, который имеет максимальное поглощение при 500 нм. Закон Бера выполняется в диапазоне 0,5-10 мкг/мл с пределом обнаружения (сигнал/шум=3) 0,2213 мкг/мл и пределом количественного определения 0,7377 мкг/мл и относительными стандартными отклонениями 0,65 %. Влияние химических и физических параметров было тщательно учтено, и предложенная процедура была успешно применена для определения ионов Cu(II) в аналитической пробе с хорошей точностью и правильностью. В этой работе описан простой, селективный и недорогой спектрофотометрический метод оценки следовых концентраций Cu^{2+} в воде, основанный на его реакции с хромогенным реагентом, а именно 4-амино-3-меркапто-6-[2-(2-тиенил)винил]-1,2,4-триазин-5(4Н)-оном (АМТ). Реакция между ионами меди (II) и реагентом АМТ дает комплекс $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, где L представляет собой молекулу АМТ с группой NH. Образовавшийся комплекс имеет острый и четко выраженный пик при $\lambda_{\max} = 434 \text{ нм}$ с молярной абсорбцией (ϵ) $1,90 \times 10^4 \text{ л/моль см}^{-1}$ и коэффициентом Сэнделла $0,003 \text{ мкг/мл}^2$. Поглощение $[\text{Cu}(\text{L})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ подчиняется закону Бера в диапазоне 0,7–25 мкг/мл с пределом обнаружения 0,011 мкг/мл. Валидность представленного метода была установлена путем определения Cu^{2+} в сертифицированных стандартных образцах и реальных пробах морской и водопроводной воды. Результаты сравниваются с данными, полученными при измерении концентрации меди с помощью ИСП-ОЭС. Химическая структура комплекса Cu(II)-АМТ была полностью охарактеризована методами FT-IR, SEM, EDX, TGA и ESR.

Разработаны три спектрофотометрических метода определения меди (Cu) в спирте сахарного тростника с использованием хромогенных реактивов неокупроина, купризона и батокупроина [5]. Были оптимизированы экспериментальные условия, такие как концентрация реагента, концентрация восстановителя, pH, концентрация буфера, порядок добавления реагентов и стабильность комплексов. Рабочий диапазон был установлен от 1,0

до 10,0 мкг/мл с коэффициентами корреляции $>0,999$ для всех трех оптимизированных методов. Методы были оценены в отношении точности с помощью испытаний на добавление и восстановление при пяти уровнях концентрации, и полученное восстановление варьировалось от 91 до 105% ($n = 3$). Прецизионность выражалась как RSD (относительное стандартное отклонение) со значениями в диапазоне от 0,01 до 0,17% ($n = 10$). Метод с использованием хромогенного реагента купризонна показал наибольшую молярную абсорбцию, за ним следовали батокупроин и неокупроин. Методы применялись для определения Cu в спирте из сахарного тростника, и результаты сравнивались с эталонным методом с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПААС). Растворы калибровочных кривых для анализа FAAS готовили в 40% (об./об.) спиртовой среде в диапазоне концентраций от 0,5 до 5 мкг/мл. Измерения для определения Cu проводили при длине волны 324,7 нм. Полученные концентрации меди в образцах спирта из сахарного тростника из Бразилии составляли от 1,99 до 12,63 мкг/мл, и примерно в 75% образцов концентрация меди превышала предел, установленный бразильским законодательством (5,0 мкг/мл или 5,0 мг/л).

Спектрофотометрическим методом изучено комплексообразование меди (II) с 1-фенил-2-(2-гидрокси-4-нитрофенилгидразо)бутадиионом-1,3 в присутствии CPCL, CPBr и CTMAVr [6]. Определены оптимальные условия их образования и рассчитаны спектрофотометрические характеристики. Исследовано влияние посторонних ионов на комплексообразование. Метод был также изучен для фотометрического определения меди в банане, грибах и горохе.

В монографии [7] представлены специфические и селективные реагенты для определения железа и меди спектрофотометрическим методом. В нем представлены методы для каждой группы или класса реагентов, включая условия, длину волны и интерференцию других ионов в образцах. Это уникальное руководство для исследователей в области аналитической химии, от фармацевтических до лабораторий мониторинга окружающей среды, работающих с продуктами на основе железа и меди.

Простой, быстрый и эффективный метод предварительного концентрирования для определения Cu (медь) и Ni (никель) был разработан с применением микроэкстракции дисперсии жидкость-жидкость с использованием поверхностно-активных веществ (SA-DLLME) в сочетании с УФ-видимой спектрофотометрией в морских бурых водорослях [8]. Комплексообразующим агентом был 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН). Влияние различных экспериментальных параметров на стадии экстракции, включая тип и объем растворителя для экстракции, тип и количество поверхностно-активного вещества, ионную силу, время экстракции, pH. Исследовали количество лиганда, время и скорость центрифугирования. В оптимальных условиях эксперимента хорошая линейность наблюдалась в диапазоне 0,1-100,0 мкг/л для аналитов при пределах обнаружения 0,031 и 0,033 мкг/л для Ni и Cu соответственно. Предложенная методика была использована для анализа Ni и Cu в морских бурых водорослях. Были получены хорошие извлечения для образцов с добавками в диапазоне 100-118 %. С помощью этого метода содержание металлов в водорослях из залива Чабахар (Юго-Восточный Иран) было определено в диапазоне 12,80-39,46 мкг/л.

Предложен селективный и чувствительный спектрофотометрический метод определения меди по образованию красно-коричневого хелата при pH 3,5 (3-4) с 2,3,4,6-тетрагидрокси-3/-сульфоазобензолом (ТГСА) [9]. Молярная абсорбционная способность комплекса с соотношением металлов и лигандов 1:2 составляет $4,03 \times 10^4$ л/моль см⁻¹ при 485 нм. Его условная константа устойчивости (log K) равна 7,98. Разработанный метод подчиняется закону Бера для 0,032-1,905 мкг/мл Cu(II). Элементы группы 1A, элементы группы 2A, редкоземельные элементы, элементы группы 7A, фосфаты, аскорбиновая кислота и катионы не мешают определению меди. Предлагаемый метод является быстрым и простым, и его можно легко применить к сертифицированным сплавам и фармацевтическим препаратам для определения меди.

Была представлена процедура экстракции температуры помутнения для предварительного концентрирования ионов меди, никеля и кобальта в различных образцах [10]. После комплексообразования с оксимом метил-2-пиридилкетона (МРКО) в щелочной среде ионы аналита количественно экстрагируются в фазу, богатую тритоном X-114, после центрифугирования. 1,0 моль/л HNO_3 азотной кислоты в метаноле добавляли к обогащенной ПАВ фазе перед ее анализом методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ПААС). Были оптимизированы принятые концентрации для МРКО, Triton X-114 и HNO_3 , температура бани, скорость центрифугирования и время. Пределы обнаружения (3 SDb/m) 1,6, 2,1 и 1,9 нг/мл для Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} наряду с коэффициентами концентрирования 30, а также для этих ионов и обогащения коэффициент 65, 58 и 67 для указанных ионов соответственно. Показана высокая эффективность экстракции по температуре помутнения для определения аналитов в сложных матрицах. Предложенная методика применялась для анализа биологических проб природных и сточных вод, почвы и крови.

В работе [11] представлены два новых тиазолилазокрасителя: 1-[(5-бензил-1,3-тиазол-2-ил)дiazенил]нафталин-2-ол (BnTAN) и 1-[5-(4-сульфонамидобензил-4-метил-1,3-тиазол-2-ил)дiazенил]нафталин-2-ол (SABnMeTAN) как возможные реагенты для спектрофотометрического определения меди(II) в пробах воды в виде хелатного комплекса. Вещества синтезированы впервые и охарактеризованы методом ЯМР. Основные характеристики лигандов, такие как молярные коэффициенты поглощения и константы протонирования, оценивали спектрофотометрически. Разработан неэкстракционный метод последовательного инжекторного спектрофотометрического определения меди(II) в присутствии Тритона X-100. Линейный диапазон калибровочного графика наблюдался от 0,063 до 1,270 мг/л, а предел обнаружения 0,044 мг/л. Метод SIA сравнивали с соответствующим ручным методом и применяли для определения меди(II) в водопроводной и речной воде.

Предложен новый, простой, экспрессный, селективный и экологически чистый метод определения ионов $\text{Cu}(\text{II})$, основанный на образовании комплекса этих ионов с салофеном в качестве лиганда с последующей дисперсионной жидкостно-жидкостной микроэкстракцией нейтрального вещества. гидрофобный комплекс, образующийся в органической фазе, и пламенная атомно-абсорбционная спектрофотометрическая детекция. Были изучены и оптимизированы различные факторы, в том числе pH раствора пробы, концентрация салофена как комплексообразующего реагента, тип и объем экстракционного и диспергирующего растворителей, а также время экстракции, влияющие на эффективность экстракции ионов $\text{Cu}(\text{II})$ и ее последующий аналитический сигнал. В оптимизированных экспериментальных условиях предел обнаружения (3σ) и коэффициент обогащения были получены равными 0,60 мкг/л и 49 соответственно на 10,0 мл раствора пробы. Индекс потребления составил 0,20 мл, градуировочный график был линейным в диапазоне 3,0–120 мкг/л. Относительные стандартные отклонения для шести повторных измерений 5,0, 20,0 и 50,0 мкг/л ионов $\text{Cu}(\text{II})$ составили 4,1%, 1,5% и 1,8% соответственно. Предложенный метод также успешно применялся для выделения и определения ионов $\text{Cu}(\text{II})$ в различных пробах воды и пищевых продуктов с удовлетворительными результатами [12].

Применение метода экстрактивной спектрофотометрии также рассматривалось в работах [13-19].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Raafid E., Muneer A., Hadi-Kadhim S. Spectrophotometric Determination of $\text{Cu}(\text{II})$ in Analytical Sample Using a New Chromogenic Reagent (HPEDN) // Indonesian Journal of Chemistry. 2020. Vol. 20, N 5. pp. 1080-1084
2. Atiyah M., Hussain A-F. Spectrophotometric Determination of Micro Amount of Copper (II) Using a New of (Azo) Derivative, Study of Thermodynamic Functions and Their Analytical Application // Sys Rev. Pharm. 2020. Vol. 11, N 10. pp. 171-181

3. Babayeva K., Demir S., Andac M. A novel spectrophotometric method for the determination of copper ion by using a salophen ligand, N,N'-disalicylidene-2,3-diaminopyridine // *Journal of Taibah University for Science*. 2017. Vol. 11, N 5. pp. 808-814
4. Alharthi S., Al-Saidi H. Spectrophotometric Determination of Trace Concentrations of Copper in Waters Using the Chromogenic Reagent 4-Amino-3-Mercapto-6-[2-(2-Thienyl)Vinyl]-1,2,4-Triazin-5(4H)-One: Synthesis, Characterization, and Analytical Applications // *Journal of Applied Sciences*. 2020. N 2. pp. 342-348
5. Soares S., Costa S., Araujo R. Comparison of Spectrophotometric Methods for the Determination of Copper in Sugar Cane Spirit // *Journal of AOAC International*. 2018. Vol. 101, N 3. pp. 876-882
6. Ayvazova A., Mughalovam G., Chiragov F. Spectrophotometric method for determination of copper (II) microquantities in a banana, mushrooms and pea // *New Materials, Compounds and Applications*. 2019. Vol. 3, N 1. pp. 23-28
7. Goswani A., Agarwal S. Spectrophotometric Determination of Copper and Iron : Reagents and Methods // *De Gruyter*. 2021. N 4. 268 p.
8. Gharanjik R., Nassir M., Hashemi H. Spectrophotometric Determination of Copper and Nickel in Marine Brown Algae after Preconcentration with Surfactant Assisted Dispersive Liquid-Liquid Microextraction // *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2020. Vol. 39, N 3. pp. 117-126
9. Guray T. Validated UV-Vis Spectrophotometric Method for the Determination of Copper using 2,3,4,6/-Tetrahydroxy-3-Sulfoazobenzene in Real Samples / *Journal of Chemical Society of Pakistan*. 2018. Vol. 40, N 3. pp. 529-535
10. Ghaedi M., Shokrollahi A., Ahmadi F. Cloud point extraction for the determination of copper, nickel and cobalt ions in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 150, N 3. pp. 533-540
11. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8, N 29. pp. 15940-15950
12. Baqherian G., Chamjanqali M., Evari H. Determination of copper(II) by flame atomic absorption spectrometry after its preconcentration by a highly selective and environmentally friendly dispersive liquid-liquid microextraction technique // *Journal of Analytical Science and Technology*. 2019. Vol. 10, N 3. pp. 16-23
13. Nozaki J., Zhou H. Sensitive Spectrophotometric Determination of Copper(II) in the Presence of Manganese // *Analytical Letters*. 1987. Vol. 20, N 3. pp. 364-367
14. Lazo A., Lazo R., Urtubia A. Copper Analysis by Two Different Procedures of Sequential Extraction after Electrodialytic Remediation of Mine Tailings // *Inter. Journal of Environment Res. Public Health*. 2019. Vol. 16, N 20. pp. 3957-3962
15. Karadas C. A novel cloud point extraction method for separation and preconcentration of cadmium and copper from natural waters and their determination by flame atomic absorption spectrometry // *Water Quality Research Journal*. 2017. Vol. 52, N 3. pp. 178-186
16. Reyhanitabar A., Abdolmaleki E. Evaluation Of Some Extraction Methods For Determination Of Copper Available Copper In Some Calcareous Soils Of Iran // *Applied Soil Research*. 2019. Vol. 7, N 2. pp. 1-13
17. Madrzak-Litwa I., Borowiak-Restema A. Solvent extraction of copper(II) from chloride solutions using 1,1'-dialkyl-2,2'-bibenzimidazoles as extractants // *Physicochem. Probl. Miner. Process*. 2019. Vol. 55, N 5. pp. 1165-1178
18. Tariq Z., Shaimaa A. Monitoring Of Copper Content In Some Food Samples Using Micro Extraction Combined With Spectrophotometric Technique // *Sys. Rev. Pharm*. 2021. Vol. 12, N 2. pp. 219-230
19. Halim S-F., Chang S-H., Ahmad S-K. Extraction of copper ions from aqueous solutions with oleic acid as green solvent // *Journal of Physics – Conference Series*. 2019. Vol. 1349. pp. 12128-12134

Информация об авторах

Ч.К. Расулов – доктор химических наук, зав. лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов» НАНА.

Г.А. Гусейнова – докторант Института нефтехимических процессов НАНА.

Information about the authors

Ch.K.Rasulov – doctor of chemical sciences, chief of. laboratory "Chemistry and technology of cycloalkylphenols" of ANAS.

G.A.Huseynova – doctoral candidates Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

Наргиз Вагиф гызы Саламова¹, Саида Али гызы Гусейнова², Вафа Гидаят гызы Бабаева³

^{1,2,3} *Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, Баку, Азербайджан*

¹*ilgar.ayubov@mail.ru*

²*s_huseynova@mail.ru*

³*nuraybabayeva@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Агамалиева Дурна Бабек гызы, durna.agamaliyeva@mail.ru

ИМИДАЗОЛИНЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ В КАЧЕСТВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. Показаны результаты исследований в области применения имидазолинов и комплексов на их основе в качестве поверхностно-активных веществ. Сообщаются основные направления их использования в разработке новых ПАВ.

Ключевые слова: имидазолины, поверхностно-активные вещества, пленки, поверхностное натяжение

Salamova Nargiz Vagif gizi¹, Babayeva Vafa Gidayat gizi²

^{1,2,3} *Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan*

¹*ilgar.ayubov@mail.ru*

²*s_huseynova@mail.ru*

³*nuraybabayeva@mail.ru*

Corresponding author: Agamaliyeva Durna Babek durna.agamaliyeva@mail.ru

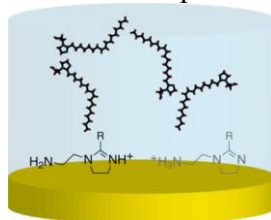
IMIDAZOLINES AND THEIR COMPLEXES AS SURFACTANTS

Abstract. The results of studies in the field of application of imidazolines and complexes based on them as surfactants are shown. The main directions of their use in the development of new surfactants are reported.

Keywords: imidazolines, surfactants, films, surface tension

Имидазолины и их функционально замещенные производные также находят применение в качестве поверхностно-активных веществ. Так, в работе [1] был разработан оптимизированный одnoreакторный метод для синтеза молекулы поверхностно-активного вещества, называемой OMID, состоящей из имидазолиновой головной группы и алифатической хвостовой части, которая является образцовым ингибитором коррозии углеродистой стали в кислых растворах. Как показывают данные газовой хроматографии, ¹H и ¹³C ЯМР и ИК преобразования Фурье, продукт высокой чистоты был получен без использования растворителя или катализатора. Значения критической концентрации мицеллообразования и эффективности ингибирования коррозии (η %) определяли в водных растворах соляной и серной кислот методами поверхностной тензиометрии и измерения сопротивления линейной поляризации соответственно. Гидролиз головной группы имидазолина в зависимости от pH (0–11) исследовали с помощью абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях. Кроме того, данные N 1s и C 1s рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии были получены как для поверхностно-адсорбированного

OMID, так и для многослойной имидазолиновой головной группы OMID. Эти последние данные очень важны для понимания химизма ингибирования OMID.



Синтезированы четвертичные аммониевые соли 2-ундецил(гептадецил)-1-дитиоуреидоэтилимидазолина (SUDEI - SHDEI) и исследованы их межфазные свойства [2]. Обсуждается влияние температуры, длины алкильной цепи R и полярности растворителей на поверхностное натяжение. Результаты показывают, что поверхностное натяжение SUDEI и SHDEI в водных растворах уменьшается с повышением температуры, а SHDEI показывает более низкое значение, чем SUDEI при постоянной температуре, что указывает на то, что SHDEI легче образовывать мицеллы в воде. SUDEI и SHDEI показывают гораздо более высокую ККМ в смеси этанол-вода (1:4, об./об.), чем в чистой воде. Молекулярная структура SUDEI/SHDEI состоит из липофильной группы R и гидрофильной группы, включающей активные элементы S, N и имидазолиновое кольцо, и обе группы имеют одинаковую длину. аналогичную двухблочному сополимеру. Так, интересные результаты получены при получении наноматериалов в присутствии имидазолиновых ПАВ. Соответствующие механизмы все еще находятся в стадии изучения.

Отмечается [3], что традиционные термические методы, используемые для синтеза имидазолинов, имеют множество недостатков, таких как длительное время реакции, низкий выход продуктов и утомительная обработка. Чтобы преодолеть вышеуказанные недостатки, синтез имидазолинов с помощью микроволнового излучения набирает обороты в качестве метода, альтернативного традиционным методам. Цель работы — предоставить последнюю информацию о микроволновом синтезе и характеристике имидазолиновых поверхностно-активных веществ на основе диэтилентриамина, полученных из возобновляемого жирного сырья. Исследованы поверхностно-активные и эксплуатационные свойства различных имидазолиновых ПАВ. Кроме того, особое внимание уделялось применению этих поверхностно-активных веществ в сочетании с подходящими неионогенными поверхностно-активными веществами в стирке.

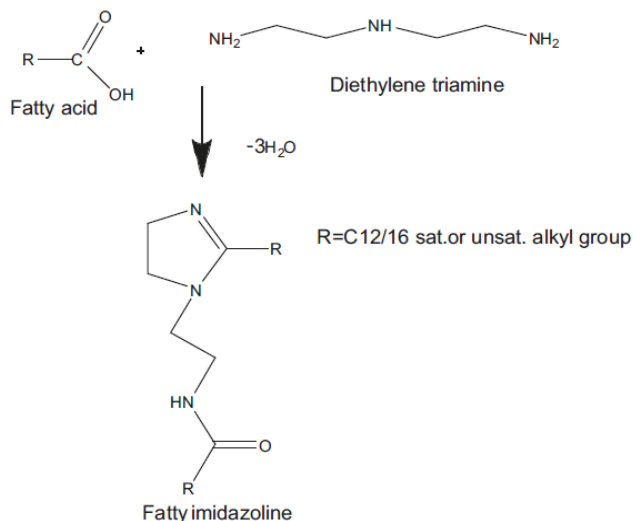
Доказано, что амфотерные имидазолиновые ПАВ, полученные карбоксиметилированием имидазолина жирного ряда, имеют линейную структуру, их основным компонентом является монокарбоксиметилированный вторичный амид. Для разделения большинства компонентов в этой системе использовали ТСХ [4].

В работе [5] разработано и синтезировано имидазолинофосфатное поверхностно-активное вещество, и его применение для ингибирования коррозии оценивалось

по следующим аспектам: (1) концентрация ингибитора; (2) температура; (3) концентрация кислоты. Фосфат имидазолина также смешивают с КИ в качестве вспомогательного агента, и результаты измерения потери веса показывают лучшую эффективность ингибирования.

Катионные имидазолиновые поверхностно-активные вещества уже вызвали большой интерес благодаря широкому спектру их промышленного применения [6]. В этой работе исследуемые поверхностно-активные вещества превращаются в соответствующие поверхностно-активные вещества-гемини из-за их необычных характеристик самосборки и уникальной межфазной активности. Поверхностно-активные вещества Gemini демонстрируют во много раз лучшие эксплуатационные свойства, чем их обычные мономерные аналоги, из-за их гораздо меньшей ККМ и гораздо лучшей способности снижать поверхностное натяжение. Эти экстраординарные свойства делают их потенциальными кандидатами в индустрии поверхностно-активных веществ. Традиционные методы, используемые в синтезе поверхностно-активных веществ Gemini, имеют несколько

недостатков. Длительная продолжительность реакции является одной из основных проблем, связанных с синтезом поверхностно-активных веществ GeminiC₁₂-C₁₈ насыщенных/ненасыщенных жирных кислот на основе катионных геминимидазолиновых поверхностно-активных веществ за гораздо меньшее время. Также были предприняты попытки сделать их легко разлагаемыми путем включения карбонатной связи в их спейсерную часть. Структурная характеристика синтезированных поверхностно-активных веществ Gemini была достигнута с помощью ¹H-ЯМР и FT-IR. Более дешевые и легкодоступные материалы на растительной основе и органический синтез катионных геминимидазолиновых поверхностно-активных веществ с помощью микроволн с легко разлагаемой химической частью делают их рассматриваемыми как новые и экологичные поверхностно-активные вещества.



Работа [7] посвящена синтезу катионных имидазолиновых поверхностно-активных веществ на основе легкодоступных и дешевых жировых материалов. Поверхностно-активные свойства 1%-ного водного раствора имидазолиновых ПАВ оценивали по поверхностному натяжению, межфазному натяжению, ККМ, диспергируемости и стабильности эмульсии. Для оценки эксплуатационных свойств были изготовлены композиции моющих средств для стирки с использованием различных процентных соотношений синтезированных поверхностно-активных веществ имидазолина с неионогенным Тритоном х-100, и свойства были оценены с точки зрения пенообразования, смягчения, способности к повторному смачиванию и моющей способности. Присутствие катионных поверхностно-активных веществ имидазолина в композициях для стирки повышает моющую способность, способность к повторному смачиванию, стабильность пены и смягчает композиции.

Имидазолиновые поверхностно-активные вещества Gemini привлекли внимание исследователей и представителей многих отраслей промышленности благодаря своей особой молекулярной структуре [8]. Относятся к группе катионных ПАВ. Варьирование физико-химических свойств ПАВ Gemini может быть достигнуто за счет изменения характеристик в структуре. Существует несколько применений имидазолина, таких как антистатические агенты, смягчители тканей, что делает его востребованным поверхностно-активным веществом в производстве моющих средств, а также в производстве прачечных из-за огромного количества свойств, таких как диспергируемость, вязкость, желаемая стабильность при хранении, эмульгирование, критическая концентрация мицеллообразования. и кондиционирование ткани и т. д. В этой главе книги обсуждались поверхностно-активные вещества имидазолина Gemini и их различные свойства, методы синтеза и применения в различных областях.

1-Гидроксиэтил-2-алкил-2-имидазолин (ГЭАИ) и его сульфатное амфотерное производное ПАВ были синтезированы с использованием жирной кислоты таллового масла в качестве сырья [9]. Были исследованы подходящие экспериментальные условия для синтеза

промежуточных и конечных продуктов. Их химическая структура была также исследована с помощью ИК-спектроскопии и спектроскопии ЯМР ^1H . По результатам этих анализов установлено, что в процессе реакции ГЭАИ с 3-хлор-2-гидроксипропансульфонатом натрия в щелочной среде имидазолиновое кольцо гидролизуется до амидов, а полученное амфотерное ПАВ фактически представляет собой сложную смесь амидов. Реакция этерификации в гидроксильной группе также наблюдалась, когда молярное соотношение ГЭАИ/3-хлор-2-гидроксипропансульфонат натрия составляло более 1:1.

В работе [10] межфазные свойства были измерены для системы катионного поверхностно-активного вещества имидазолинового типа, которая широко используется в качестве кондиционера для белья, диспергатора, антистатика, активатора отбеливания и эмульгатора. ККМ имидазолинового ПАВ была близка к 6×10^{-5} моль/л, а поверхностное натяжение при ККМ составляло около 32 мН/м. Было обнаружено, что поверхностное натяжение не зависит от концентрации поверхностно-активного вещества, но уменьшается с увеличением рН. Показано, что межфазное натяжение между 1 мас.% водным раствором и н-додеканом составляет около 0,01 мН/м, и рН не влияет на время уравнивания. Эксперимент фазового поведения в бинарной водной системе ПАВ показал, что только мицеллярный раствор и фаза была обнаружена в условиях температуры и рН, исследованных в ходе данного исследования. В тех же условиях при добавлении масла в бинарную систему ПАВ существовала только двухфазная область, состоящая из низкофазной микроэмульсии, находящейся в равновесии с избыточной масляной фазой. Стабильность пены, измеренная с раствором поверхностно-активного вещества с концентрацией 1 мас.%, повышалась с увеличением рН, что согласуется с результатом измерения поверхностного натяжения. Измерение QCM (микробаланс кристалла кварца) показало, что адсорбция поверхностно-активного вещества увеличивается с концентрацией поверхностно-активного вещества, но снижается с увеличением рН. Согласно измерению трения, наилучший эффект смягчения ткани системой имидазолинового поверхностно-активного вещества был обнаружен в щелочных условиях.

Синтезировано 15 алкилимидазолиновых ПАВ различного строения и измерены их критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) и поверхностное натяжение при ККМ ($\sigma_{\text{смс}}$) в водном растворе при 298 К [11]. В качестве независимых переменных выбрано 54 вида дескрипторов молекулярной структуры и количественная структура Зависимость - активности (QSAR) между поверхностной активностью алкилимидазолина и молекулярной структурой была построена с помощью метода приближения генетической функции (GFA). Экспериментальные результаты показали, что максимальный поверхностный избыток молекул алкилимидазолина на границе раздела газ-жидкость увеличивался, а площадь, занимаемая каждой молекулой ПАВ, и свободная энергия мицеллообразования ΔG_m уменьшались с увеличением числа атомов углерода гидрофобной цепи или уменьшением гидрофильности противоионов, что приводило к снижению ККМ и $\sigma_{\text{смс}}$, тогда как логарифм ККМ и НК имели линейную зависимость и отрицательную корреляцию. Модель GFA-QSAR, которая была создана с помощью обучающего набора, состоящего из 13 видов алкилимидазолина, посредством регрессионного анализа методом GFA, сильно коррелировала с прогнозируемыми значениями и экспериментальными значениями СМС. Коэффициент корреляции R составил 0,9991, что означает высокую точность прогноза. Ошибка предсказания 2 видов ККМ алкилимидазолина в наборе для проверки, в котором количественно анализировалось влияние молекулярной структуры алкилимидазолина на ККМ, составила менее 4%.

В патенте [12] предложены амфоацетаты на основе имидазолина более высокой чистоты, содержащие по существу незначительные количества неалкилированных амидоаминов, более низкие количества солей гликолевой кислоты и монохлорацетатных солей, превосходящие доступные в настоящее время обычные амфоацетаты. Об этом свидетельствуют их улучшенные поверхностно-активные свойства. Можно ожидать более низкие присущие свойства раздражения из-за улучшенной чистоты. Амфоацетаты более

высокой чистоты могут быть получены с помощью процессов, использующих точный контроль pH во время реакции имидазолина или его производных с открытой цепью с алкилирующими агентами, например, монохлорацетатом натрия. pH можно регулировать, добавляя основание медленно или автоматически в соответствии с показаниями устройства для измерения pH для поддержания постоянного pH, или путем серии поэтапных добавлений, рассчитанных для поддержания pH в установленном диапазоне. Реакцию также можно проводить путем проведения начального гидролиза кольцевой структуры имидазолина с последующим алкилированием. Эти более чистые амфоацетаты содержат практически полностью алкилированные продукты и меньшее количество производных гликолевой кислоты, даже несмотря на то, что используется соотношение SMCA к замещенному имидазолину или его производному с открытым кольцом менее 1,5:1,0 и близкое к 1,0:1,0.

Работа [13] посвящена определению состава технических катионных кондиционеров для белья на основе имидазолинового каркаса. Концентрации основных продуктов (имидазолиновых четвертичных солей) и побочных продуктов (диамидаминовых солей) определяли дифференциальным способом с помощью антагонистического титрования.

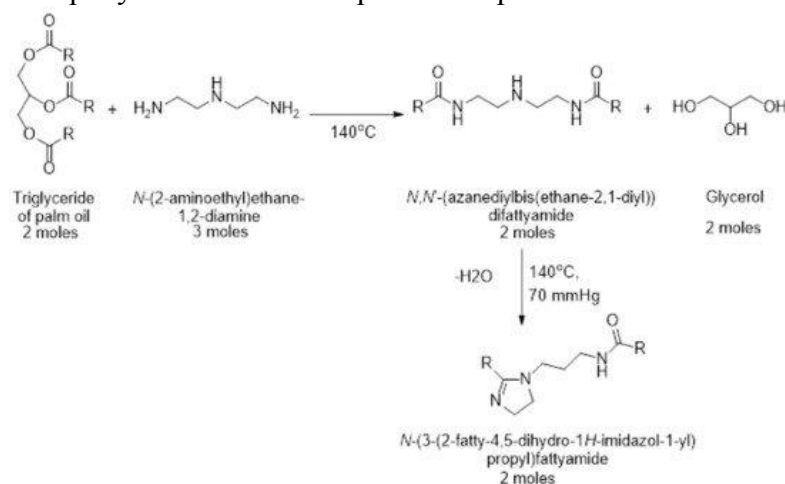
Включение переключаемого поверхностно-активного вещества на основе имидазолина (IDZ) в липидную мембрану липосомы создает систему, которая может запускаться для высвобождения своего растворенного вещества при изменении pH. Однако, в отличие от традиционных систем контролируемого высвобождения, запускаемых по pH, IDZ-липосомы способны подвергаться множественным триггерным событиям, что приводит к пульсирующему высвобождению растворенных веществ. Кроме того, почти полное высвобождение может быть достигнуто постепенно с временным контролем. Предложен также механизм такого обратимого поведения и обсуждается зависимость от физических свойств поверхностно-активного вещества [14].

В патентах [15-17] повышенное качество пены и устойчивость к углеводородному пеногашению для пен, применяемых в процессах бурения и интенсификации притока, а также вторичной и третичной нефтедобычи, достигается при использовании амфоацетатов на основе имидазолина повышенной чистоты, содержащих практически ничтожное количество неалкилированных амидаминов, меньшее количество гликолевой кислоты соли и монохлоруксусные соли. Амфоацетаты более высокой чистоты могут быть получены с помощью процессов, использующих точный контроль pH во время реакции имидазолина или его производных с открытой цепью с алкилирующими агентами, например, монохлорацетатом натрия. Эти более чистые амфоацетаты содержат по существу полностью алкилированные продукты и меньшее количество производных гликолевой кислоты, даже несмотря на то, что используется соотношение моногалогеналкилата к замещенному имидазолину или его производному с открытым кольцом менее 1,5:1,0 и близкое к 1,0:1,0.

Новые переключаемые геминимидазолиевые поверхностно-активные вещества с различными атомами углерода в гидрофобной группе были успешно синтезированы путем конденсации жирной кислоты с триэтилентетрамином, затем промежуточные продукты реагировали с CO₂ с получением бикарбонатов имидазолина [18]. Строение интермедиатов и продуктов идентифицировали по ИК- и ¹H-ЯМР-спектрам. Как показывают результаты, структуры полученных продуктов соответствуют разработанным целевым соединениям. Судя по измерениям поверхностного натяжения, эти поверхностно-активные вещества Gemini обладают превосходной поверхностной активностью с низким ККМ и поверхностным натяжением. Циклы проводимости и поверхностного натяжения показывают, что эти поверхностно-активные вещества могут обратимо и многократно переключаться с имидазолина (нейтральная форма) на бикарбонат имидазолия (заряженная форма).

Поверхностно-активное вещество гемини типа имидазолина, а именно N-(3-(2-жирный-4,5-дигидро-1H-имидазол-1-ил)пропил)жирный амид, было получено из жирных кислот, содержащихся в семенах манго, и использовалось как CO₂ ингибитор коррозии для трубопроводной стали API X-120 [19]. Используемые методы включали

потенциодинамические поляризационные кривые, линейное поляризационное сопротивление и спектроскопию электрохимического импеданса. Эти тесты были подтверждены детальными исследованиями с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рамановской спектроскопии. Установлено, что полученное ПАВ-гемини значительно снижает скорость коррозии стали за счет торможения как анодных, так и катодных электрохимических реакций, причем эффективность возрастает с увеличением его концентрации. Поверхностно-активное вещество Gemini ингибирует коррозию стали по адсорбционному механизму и адсорбируется на поверхности стали в соответствии с моделью Ленгмюра при химическом типе адсорбции. Результаты SEM и Raman-спектроскопии показали присутствие ингибитора на поверхности стали.



В патенте [20] сообщается, что амфоацетаты поверхностно-активных веществ более высокой степени чистоты, полученные из имидазолина и содержащие практически ничтожные количества неалкилированных амидоаминов, небольшие количества солей гликолевой кислоты и солей монохлорацетата. Их можно получить реакцией алкилимидазолина с монохлоруксусной кислотой в присутствии щелочи при pH не выше 10. Они обладают улучшенными поверхностно-активными свойствами и мягкостью.

Высококачественное имидазолиновое ПАВ (ИМДЛ) было получено путем амидирования пальмитиновой кислоты тетраэтиленпентамином с последующими реакциями внутримолекулярной циклизации в качестве добавки к теплой асфальтобетонной смеси (ТАС) [21]. Были изучены химические свойства IMDL и их влияние на характеристики асфальта и асфальтобетонных смесей, а также обсужден механизм его теплового эффекта смешивания. Результаты показывают, что молекулы IMDL содержат типичные имидазолиновые функциональные группы, и IMDL мало влияет на обычные физические свойства асфальта. В частности, IMDL не снижает эффективно вязкость асфальта; Между тем, он уменьшает угол контакта асфальта с поверхностью заполнителя, что облегчает распределение асфальта по поверхности заполнителя и приводит к эффекту теплой смеси. Таким образом, IMDL обладает отличными свойствами, позволяющими значительно снизить температуру смешения асфальтобетонных смесей. При добавлении 0,3 мас.% IMDL в асфальт сниженная температура смешивания и уплотнения асфальтовой смеси приближается к 31°C, что эффективно снижает выбросы паров асфальта на 43,59% и обеспечивает значительную экономию энергии. Кроме того, IMDL может улучшить характеристики асфальтобетонных смесей при высоких температурах, практически не влияя на водостойкость. Кроме того, цена самодельного IMDL может быть вдвое меньше, чем широко используемая в Китае добавка WMA. В заключение можно сказать, что IMDL является хорошим кандидатом на роль WMA с высокой производительностью и низкой стоимостью.

Было доказано, что микроволновый синтез имидазолинов имеет различные преимущества по сравнению с обычными термическими методами с точки зрения продолжительности реакции, лучшего выхода и устойчивости. Во всем мире известна возможность многократного использования имидазолинов на промышленном уровне. Более

того, заявления о многократном улучшении свойств гемини-сурфактантов по сравнению с их обычными мономерными аналогами ставят перед исследователями задачу синтезировать геминимидазолиновые сурфактанты с использованием «зеленых» способов синтеза. Рентабельные продукты обеспечивают дополнительный спрос для легкой коммерциализации продукта. Это исследование [22] включает микроволновый синтез геминимидазолинов с использованием легкодоступных и недорогих реагентов. Синтезированные продукты были охарактеризованы с использованием стандартных процедур определения характеристик и оценены на предмет их поверхностно-активных свойств и областей применения.

Были синтезированы девять выбранных жирных имидазолиновых ПАВ с длиной алкильной цепи 11, 15 и 17 атомов углерода, и проведена оценка их поверхностно-активных характеристик и ингибирования коррозии мягкой стали в кипящем 15% растворе соляной кислоты при $110 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 0,5, 1,5 и 3,0 ч. методом потери массы. Поверхностные и адсорбционные характеристики показали, что все исследованные соединения обладают значительной поверхностной активностью и выдающейся эффективностью ингибирования и соответствуют изотерме адсорбции Темкина [23].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- 1.Kousar K., Ljungdahi T., Werzel A. An Exemplar Imidazoline Surfactant for Corrosion Inhibitor Studies: Synthesis, Characterization, and Physicochemical Properties // *Journal of Surfactants and Detergents*. 2020. Vol. 23, N 1. pp. 225-234
- 2.Xiaodong Z., Hiaqiang S., Xun F Synthesis and Interfacial Properties of Imidazoline Surfactants // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2007. Vol. 28, N 7. pp. 1086-1092
- 3.Bajpai D. Imidazoline surfactants derived from diethylenetriamine & fatty acids: Microwave synthesis, characterization, properties and their laundry application // LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 224 p.
- 4.Zongslin L., Zhuangyu Z. Amphotere Imidazolintenside / Amphoteric Imidazoline Surfactants // *Tenside Surfactants Detergents*. 1994. N 2. pp. 128-134
- 5.Xiao L., Oiao W., Guo H. Synthesis of an Imidazoline Phosphate Surfactant and its Application on Corrosion Inhibition // *Tenside Surfactants Detergents*. 2013. Vol. 45, N 5. pp. 380-384
- 6.Bajpai-Tripathy D., Mishra A. Convenient synthesis, characterization and surface active properties of novel cationic gemini surfactants with carbonate linkage based on C_{12} - C_{18} sat./unsat. fatty acids // *Journal of Applied Research and Technology*. 2017. Vol. 15, N 2. pp. 93-101
- 7.Tripathy D., Tyag V.K. Effect of fatty imidazolines on properties of laundry detergentcompositions based on cationic surfactants // *Journal of Applied Chemistry*. 2014.Vol. 7, N 5. pp. 59-68
- 8.Bhati K., Bajpai-Tripathy D., Gupta A. Gemini Imidazolinium Surfactants: A Versatile Class of Molecules // *Colloids*. 2020. N 6. pp. 243-248
- 9.Wang S-F., Cheng Z., Furung T. Synthesis of 1-hydroxyethyl-2-alkyl-2-imidazoline and its derivative sulfonate amphoteric surfactant from tall oil fatty acid // *Journal of Wood Science*. 2003. Vol. 49, N 7. pp. 371-376
- 10.Sung K-J., Choo L-J. Interfacial Properties of Imidazoline Cationic Surfactant // *Korean Chemical Engineering Research*. 2009. Vol. 47, N 1. pp. 38-45
- 11.Kong X., Qian C., Fan W. Experimental and QSAR study on the surface activities of alkyl imidazoline surfactants // *Journal of Volecular Structure*. 2018. Vol. 1156, N 15. pp. 164-171
- 12.Pat. 6057282A, US, 2000 High purity imidazoline-based amphotoacetate surfactants / B. Desai, P. Lees, J-M. Ricca, D. Tracy /
- 13.Daradics I., Palinkas J. Determination of the composition of technical grade cationic surfactants based on imidazoline frame // *Olaj, Szappan, Kozmetika (Hungary)*. 2012. Vol. 42.- pp. 61-62
- 14.Hegh D., Mackay S., Tan E-W. Pulsatile release from pH triggered imidazoline switchable surfactant liposomes // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, N 62. pp. 56859-56866

- 15.Pat. 5614473A, US. 1997. - Use of high purity imidazoline based amphotoacetate surfactant as foaming agent in oil wells / D. Dino, A. Homack /
- 16.Pat. 0836669A1, WO, 2001 Use of high purity imidazoline based amphotoacetate surfactant as foaming agent in oil wells / D. Dino, A. Homack /
- 17.Pat. 1996039785, WO, 1996 Use of high purity imidazoline based amphotoacetate surfactant as foaming agent in oil wells / D. Dino, A. Homack /
- 18.Weihong O., Zheng Z., Shi Q. Synthesis and Properties of a Series of CO₂ Switchable Surfactants with Imidazoline Group // J. Surfactants Detergents. 2012. N 15. pp. 533-539
- 19.Sanchez-Salazar E., Vazquez-Velez E., Uluchurtu J. Use of a Gemini-Surfactant Synthesized from the Mango Seed Oil as a CO₂-Corrosion Inhibitor for X-120 Steel // Materials. 2021. Vol. 14, N 15. pp. 4206-4210
- 20.Pat. 0647469A2, EP, 2004 Imidazoline derived amphotoacetates surfactants of higher purity, and processes for their preparation / B. Desai, P. Lees, J-M. Ricca, D. Tracy /
- 21.Pinhui Z., Ren R., Zhou H. Preparation and properties of imidazoline surfactant as additive for warm mix asphalt // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 273, N 1. pp. 121692-121699
- 22.Kumari M., Tripathy D. Microwave Synthesis, Characterization and Properties Evaluation of Gemini Imidazoline Surfactants Based on Dibromopropane // Surface Review and Letters. 2022. Vol. 29, N 1. pp. 2250013-2250019
- 23.Shakeer N.O., Badr E., Kandeel E.M. Adsorption and inhibitive properties of fatty imidazoline surfactantson mild steel // Der Chemica Sinica. 2011. Vol. 2, N 4. pp. 26-35

Информация об авторах

Н.В. Саламова – ведущий научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

С.А. Гусейнова – технолог лаборатории «Поверхностно-активных веществ» НАНА.

В.Г. Бабаева – старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Information about the authors

N.V. Salamova – leading researcher laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamage"of ANAS.

S.A. Huseynova – technologist laboratory "Surfactants" of ANAS.

V.H.Babayeva – senior researcher laboratory "Research of antimicrobial properties and biodamage"of ANAS.

Эльмира Ислам гызы Сулейманова

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку,
Азербайджан, suleymanova1944@mail.ru*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТАХ МЕТОДОМ ЭКСТРАКТИВНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области экстрактивного спектрофотометрического определения различных органических соединений в лекарственных препаратах. Показаны основные экстрагенты, используемые для экстрагирования этих соединений с последующим определением полученного комплекса спектрофотометрическим методом.

Ключевые слова: экстракция, спектрофотометрия, органические соединения, экстрагенты, лиганды, комплексные соединения

Suleymanova El'mira Islam gizi

Azerbaijan state university oil and industry, Baku, Azerbaijan, suleymanova1944@mail.ru

DETERMINATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN MEDICINES BY EXTRACTIVE SPECTROPHOTOMETRY

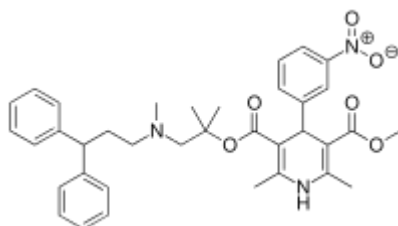
Abstract. The results of studies in the field of extractive spectrophotometric determination of various organic compounds in drugs are presented. The main extractants used for the extraction of these compounds are shown, followed by determination of the obtained complex by the spectrophotometric method.

Keywords: extraction, spectrophotometry, organic compounds, extractants, ligands, complex compounds

Метод экстракционной спектрофотометрии является одним из важных методов качественного и количественного определения веществ. По определению, этот метод основан на двух физико-химических процессах – экстракции и спектрофотометрии. Экстракция – это извлечение вещества из раствора или сухой смеси с помощью растворителя (экстрагента), практически не смешивающегося с исходной смесью. Спектрофотометрия – это раздел электромагнитной спектроскопии, связанный с количественным измерением свойств отражения или пропускания материала в зависимости от длины волны. В спектрофотометрии используются фотометры, известные как спектрофотометры, которые могут измерять интенсивность светового луча на разных длинах волн. Хотя спектрофотометрия чаще всего применяется к ультрафиолетовому, видимому и инфракрасному излучению, современные спектрофотометры могут исследовать широкие полосы электромагнитного спектра, включая рентгеновские, ультрафиолетовые, видимые, инфракрасные и/или микроволновые длины волн.

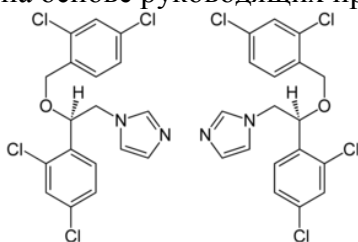
Таким образом, сочетание этих двух явлений составляет основу метода экстракционной спектрофотометрии, которая широко используется для определения компонентов в составе лекарственных и биологически активных препаратов, а также для определения металлов. В первом разделе представлены результаты исследований по использованию этого метода для определения компонентов в составе лекарственных препаратов.

В работе [1] описаны экстракционные спектрофотометрические методы определения лерканидипина (LER) в чистом виде или в фармацевтических препаратах. Методы включают образование окрашенных экстрагируемых хлороформом ион-парных комплексов с бромтимоловым синим (БТБ) и бромкрезоловым зеленым (БЦЖ) в кислой среде. Экстрагированные комплексы показали максимумы поглощения при 417 и 416 нм для БТБ и БЦЖ соответственно. Была исследована оптимизация условий реакции. Закон Бера соблюдается в диапазонах концентраций 6,0-42,0 мкг/мл или 7,1-43,8 мкг/мл с БТБ или БЦЖ, соответственно. Состав ионных пар определен методом Джоба 1:1. Были оценены удельная абсорбционная способность, молярная абсорбционная способность, чувствительность по Санделлу, стандартные отклонения и процент извлечения. Также, LER определяли путем измерения его первых производных сигналов при 245 нм. Градуировочный график был составлен для 4,2-58,0 мкг/мл LER. Эти методы были применены для определения лекарственного средства в коммерческих таблетках. Результаты анализа подтверждают, что никаких помех от обычных фармацевтических адъювантов не наблюдалось.



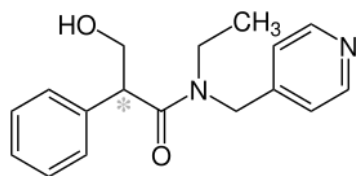
лерканидипин

Для определения нитрата миконазола в чистых и фармацевтических препаратах был разработан и апробирован простой экстрактивный спектрофотометрический метод, основанный на образовании растворимого в хлороформе ионно-парного комплекса между лекарственным средством и красителем бромкрезоловым зеленым (БЦЖ) в кислой среде [2]. Комплекс показал максимумы поглощения при 422 нм, и система подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 1-30 мкг/мл с молярной поглощающей способностью $2,285 \times 10^4$ л /моль /см. Состав комплекса был изучен методом непрерывного изменения Джоба, и результаты показали, что молярное соотношение лекарственное средство:БЦЖ составляет 1:1. Для оптимизации влияния переменных факторов использовался полный факторный план, и метод был валидирован на основе руководящих принципов ИСН.



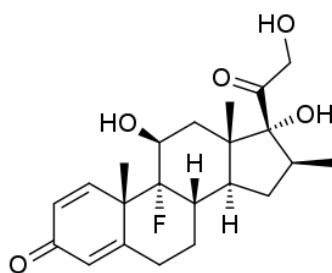
миконазол

Два простых, быстрых и экстрактивных спектрофотометрических метода были разработаны для определения тропикамида (ТФХ) [3]. Эти методы основаны на образовании комплексов ионных пар между основным азотом препарата с бромкрезоловым пурпуром (ВСП) и метиловым оранжевым (МО) в кислом буферном растворе. Образованные комплексы экстрагировали хлороформом и измеряли при 408 и 427 нм с использованием ВСП и МО соответственно. Закон Бера соблюдался в диапазоне 1,0-16 мкг/мл с коэффициентом корреляции ($n=6$) $\geq 0,9991$. Также были рассчитаны молярная абсорбционная способность, чувствительность по Санделлу, пределы обнаружения и количественного определения. Состав ионных пар определен методом Джоба 1:1. Предложенные методы успешно применялись для анализа ТРС в чистом виде и в его глазных каплях.



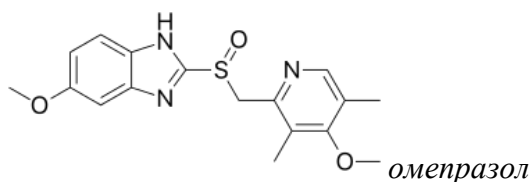
тропикамид

Описан чувствительный и быстрый экстракционно-спектрофотометрический метод определения бетаметазона, основанный на образовании комплекса с переносом заряда с бензокапроловым красным (I) и кислотным этиловым синим (II) [4]. График калибровки, полученный в результате измерения оптической плотности экстрактов хлороформа и бензола (10 мл) при 588 и 677 нм с использованием I и II, соответственно, является линейным в диапазоне 0–16 и 0–20 мкг/мл бетаметазона с относительными стандартными отклонениями 1,6 и 1,3% для 5 мкг/мл бетаметазона с использованием реагентов I и II, соответственно. Для более точных результатов оптимальные диапазоны концентраций кольцевой бомбы составили 2–14 и 2–17,5 мкг/мл с использованием реагентов I и II соответственно. Метод успешно применялся для определения бетаметазона и его сложных эфиров в фармацевтических препаратах.



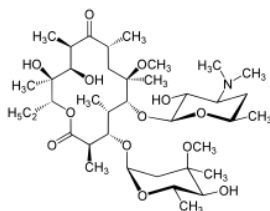
бетаметазон

Целью работы [5] является разработка простого, быстрого и селективного метода экстрактивного спектрофотометрического определения омепразола с использованием кислотных красителей - бромфенолового синего и оранжевого G - в качестве ионно-парных агентов в водной среде (рН 7,0 и 6,0 соответственно). Образовавшаяся ионная пара хромогена, которую экстрагировали хлороформом, измеряли количественно при 408 нм и 508 нм соответственно. Разработанный метод был использован для анализа коммерческих таблеток омепразола. Показано, что при использовании бромфенолового синего и оранжевого G образованная ионная пара подчинялась закону Бера в диапазонах 5-30 мкг/мл и 50-250 мкг/мл при 408 нм и 503 нм соответственно с молярной поглощающей способностью $1,712 \cdot 10^3$ л/моль \cdot см⁻¹ и $2,095 \cdot 10^3$ л/моль см⁻¹, соответственно, для омепразола. Чистота полученного омепразола составила $98,1 \pm 0,9$ и $99,7 \pm 0,3$ соответственно. Стандартное отклонение (SD),% относительное стандартное отклонение (% RSD) и стандартная ошибка составляли 0,001–0,013, 0,94–1,07 % и 4×10^{-4} , соответственно. Образованные комплексы были стабильны в течение около 3 ч. Авторы заключили, что исследования восстановления дали удовлетворительные результаты, указывающие на то, что ни одна из основных добавок/наполнителей не мешала методу анализа. Поэтому был разработан простой, быстрый и селективный метод экстрактивного спектрофотометрического определения омепразола.



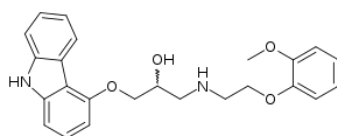
омепразол

В работе [6] был разработан простой экстрактивный спектрофотометрический метод оценки кларитромицина как в чистых, так и в фармацевтических лекарственных формах. Метод основан на образовании ионно-парного комплекса препарата с бромкрезоловым зеленым, который экстрагируется хлороформом. Поглощение слоя хлороформа измеряют при 415 нм относительно холостого реагента. Метод прошел статистическую оценку.



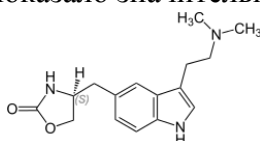
кларитромицин

Для определения карведилола в фармацевтических препаратах был разработан чувствительный и быстрый метод экстракционной спектрофотометрии [7]. Метод основан на образовании растворимого в хлороформе ионно-парного комплекса между карведилолом и бромкрезоловым зеленым в кислой среде. Комплекс показывает максимум поглощения при 415 нм, а система подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 5-25 мкг/мл. Результаты, полученные с помощью предложенного метода, были подтверждены статистически и с помощью восстановительных исследований.



карведилол

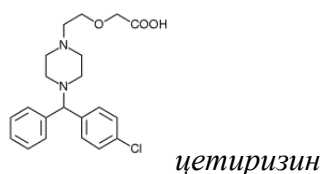
Два простых и чувствительных экстрактивных спектрофотометрических метода были разработаны для определения золмитриптана (ZTP) в таблетках [8]. Эти методы основаны на образовании желтых ионно-парных комплексов между ZTP и тропеолином ОО (ТРОО) и бромтимоловым синим (ВТВ) в цитратфосфатном буфере с рН 4,0 и 6,0 соответственно. Образовавшиеся комплексы экстрагировали дихлорметаном и измеряли при 411,5 и 410 нм для ТРОО и ВТВ соответственно. Были изучены и оптимизированы условия проведения реакций. Закон Бера соблюдался в диапазонах концентраций 220 и 1,517 г/мл с молярной поглощающей способностью $1,42 \cdot 10^4$ и $1,60 \cdot 10^4$ л /моль см⁻¹ для методов ТРОО и ВТВ соответственно. Коэффициенты корреляции составляли 0,9998 и 0,9999 для методов ТРОО и ВТВ соответственно. Пределы обнаружения методов ТРОО и ВТВ составили 0,341 и 0,344 г/мл. соответственно, а пределы количественного определения составили 1,034 и 1,051 г/мл соответственно. Также были рассчитаны константа чувствительности и стабильности Санделла. Предложенные методы успешно применяются для анализа препарата в его лекарственных формах. Никакого вмешательства со стороны наполнителей, присутствующих в таблетках, не наблюдалось. Статистическое сравнение результатов с результатами, полученными методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, показало отличное согласие и не показало значительных различий в точности.



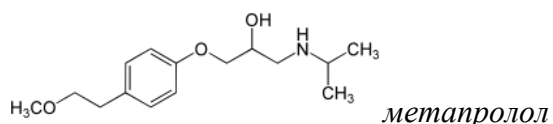
золмитриптан

В работе [9] описан простой и чувствительный экстракционный спектрофотометрический метод определения цетиризин дигидрохлорида в чистых и различных фармацевтических препаратах. Метод основан на образовании ионно-парного комплекса в результате реакции между дигидрохлоридом цетиризина и метиловым оранжевым при рН 4,0, который дает желтый цвет после экстракции хлороформом и

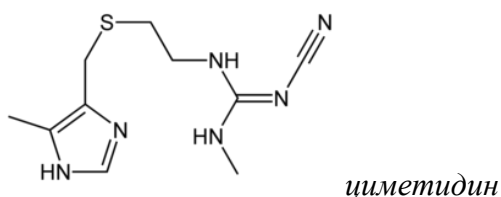
показывает максимальное поглощение при 424,5 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне концентраций 2,5–20 мкг/мл. Метод был протестирован и утвержден для различных параметров в соответствии с рекомендациями ИСН. Пределы обнаружения и количественного определения составляли 1,0 и 3,0 мкг/мл соответственно. Предложенный метод успешно применен для определения дигидрохлорида цетиризина в фармацевтических препаратах. Результаты показали, что процедура была точной и воспроизводимой, а статистический анализ полученных результатов не показал существенных различий между предлагаемым методом и эталонным методом. Для обычных фармацевтических препаратов интерференции не наблюдалось.



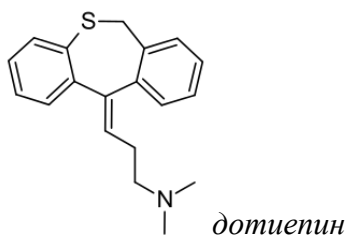
Два простых, быстрых и чувствительных экстракционных спектрофотометрических метода были разработаны для анализа метапрололсукцината (MPS) в чистых и фармацевтических препаратах [10]. Эти методы основаны на образовании растворимых в хлороформе ионно-ассоциативных комплексов MPS с бромкрезоловым зеленым (BCG) в буфере NaOAc-HCl с pH 3,29 [метод А] и с бромфеноловым синим (BPB) в буфере KCl-HCl с pH 2,2 [метод Б]. Окрашенные продукты имеют максимумы поглощения при 415 нм и 412 нм для метода А и метода В соответственно. Окрашенные продукты подчинялись закону Бера в диапазонах концентраций 0,2-8,2 и 0,1-6,5 мкг/мл для методов А и В соответственно. Значения молярной поглощающей способности, полученные из данных Бера, составили $5,6 \times 10^{-4}$ и $7,01 \times 10^{-4}$ л/моль см⁻¹ в то время как были вычислены 11,64 и 9,30 см значения чувствительности Санделла для метода А и метода Б соответственно. Не наблюдалось никакого вмешательства со стороны обычных наполнителей, присутствующих в фармацевтических препаратах. Методы успешно применялись для анализа фармацевтических составов.



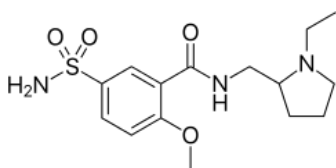
Для определения следовых количеств циметидина разработан высокочувствительный и селективный экстракционно-спектрофотометрический метод [11]. Этот метод основан на экстракции циметидина в виде ионной пары с бромтимоловым синим (БТБ) в хлороформе и измерении его поглощения при 417 нм. Было исследовано влияние различных переменных, таких как pH, концентрация БТБ, объем хлороформа и время встряхивания. Также было изучено влияние мешающих ионов на экстракцию. Калибровочная кривая была линейной в диапазоне 0,25-8 мкг/мл с коэффициентом корреляции 0,9997. Предел обнаружения на основе 3Sb составлял 0,14 мкг/мл, а относительное стандартное отклонение для 10 повторных измерений 1,0 и 4,0 мкг/мл циметидина составляло 3,2 и 1,49% соответственно.



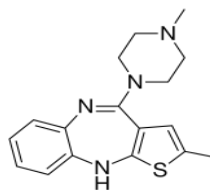
В работе [12] два чувствительных и точных экстракционных спектрофотометрических метода были разработаны для оценки дотиепина в чистом виде и в фармацевтических лекарственных формах. Разработанные методы основаны на образовании цветных экстрагируемых растворителем ионно-ассоциативных комплексов препарата с бромкрезоловым синим [BCB] и эриохромом черным-Т [ЕВТ]. Экстрагированные комплексы показали максимумы поглощения при 418 и 508 нм. соответственно. Закон Бера соблюдается в диапазонах концентраций от 16 - 56 до 5-17,5 мкг/мл для обоих методов соответственно. Эффективная концентрация красителя, рН и оптимальные условия устанавливаются для этих методов. Методы применяются для определения препарата в коммерческих таблетках и результаты анализа подтверждены статистически.



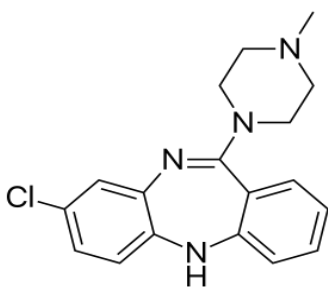
Для определения некоторых психотропных препаратов был разработан простой, точный, точный и быстрый экстракционный спектрофотометрический метод [13]. Для анализа использовали четыре антипсихотических препаратов, а именно сульпирид (SUP), оланзапин (OLP), клозапин (CLP) и арипипразол (ARP) как в таблетках, так и в биологических жидкостях. Метод основан на образовании ион-парного комплекса красного цвета между исследуемыми препаратами и эриохромом черным Т (ЭБТ) с максимумом поглощения при 514 нм. Стехиометрия комплексов в любом случае оказалось равным 1:1, а константа условной устойчивости комплексов были рассчитана. Условия реакции были оптимизированы для получения максимальной интенсивности цвета. Закон Бера соблюдается в диапазонах концентраций 4-30, 4-20, 2-18 и 4-26 мкг/мл для SUP, OLP, CLP и ARP, соответственно. Были оценены различные аналитические параметры, и результаты были подтверждены с помощью статистических данных. Предложенный метод был успешно применен для анализа коммерческих таблеток, содержащих препараты и результаты хорошо согласуются с результатами, полученными с помощью описанных методов. Предлагаемый метод был в дальнейшем применен для определения исследуемых препаратов в сыворотке крови человека и моче.



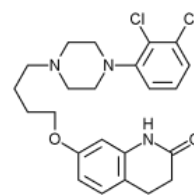
сульпирид



оланзапин

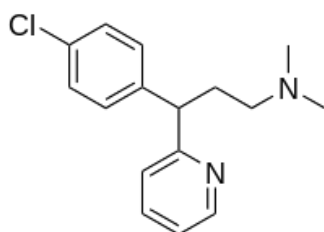


клозапин



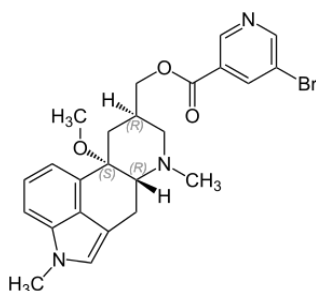
арипипразол

В работе [14] был разработан простой, быстрый и чувствительный спектрофотометрический метод для определения антигистаминного препарата хлорфенирамина малеата (СРМ) в чистом виде, фармацевтических препаратов, гуманной мочи с добавками и сыворотки крови с добавками. Этот метод был основан на образовании ионных пар между основным азотом препарата СРМ и четырьмя хромогенными реагентами, а именно бромкрезоловым пурпуром (ВСР), ализариновым красным S (ARS), эриохромцианином R (ECR) и крезоловым красным (CR). Экстрагированные окрашенные ионные пары измеряли спектрофотометрически при 390, 425, 503 и 408 нм для реагентов ВСР, ARS, ECR и CR соответственно. Различные параметры, которые влияют на показатель цвета между лекарственным средством СРМ и реагентами красителя, были тщательно изучены, чтобы определить оптимальные условия для процедуры анализа. Реакцию изучали в зависимости от объема реагентов, природы растворителя, температуры, времени реакции и стехиометрического соотношения между лекарственным средством СРМ и реагентами. Закон Бера действовал в диапазонах концентраций 1–30, 1–10, 2–120 и 4–120 мкг/мл препарата СРМ с использованием реагентов ВСР, ARS, ECR и CR соответственно. Были определены чувствительность Санделла, молярная поглощающая способность, предел обнаружения и предел количественного определения.



хлорфенирамин (хлорфенамин)

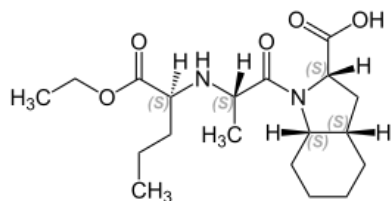
В работе [15] описаны два простых, чувствительных, селективных, точных и экономичных спектрофотометрических метода (А и В) для определения ницерголина в нерасфасованных лекарствах и фармацевтических препаратах (таблетках). Методы А/В основаны на образовании ионно-ассоциативных комплексов оранжево-красного/желтого цвета между ницерголином и Тропаеолином ооо (ТРоооо)/Alizarine Red S (ARS) в кислой среде с последующей их экстракцией хлороформом с максимумом поглощения при 490 нм, 430 нм и подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 2,5–12,5 мкг/мл. Статистический анализ результатов предложенных методов показывает высокую точность. Предлагаемые методы могут быть успешно распространены на коммерческие фармацевтические препараты, содержащие ницерголин.



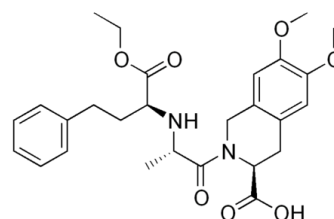
ниперголин

Для определения некоторых ангиотензинов был разработан простой и быстрый экстракционный спектрофотометрический метод определения препаратов - ингибиторов превращения ферментов (АПФ), таких как периндоприл (PRD) и меоксиприл (МОЕХ), в чистом виде и в разных дозированных формах. Метод заключается в образовании напряженных пар желтых ионов между исследуемыми препаратами с метиловым оранжевым (МО) и бромкрезоловым зеленым (БЦЖ) при pH 2,5 с последующей их экстракцией хлороформом. Поглощения измерены при 414 и 416 нм для PRD и 414 и 413 нм для МОЕХ с использованием реагентов МО и ВСГ соответственно [16]. В работе исследуются

аналитические параметры и их влияние на предложенную систему. Условия этого метода позволяют определять PRD и MOEX в диапазонах концентраций 2–140 и 2–120 мкг/мл для PRD и 2–90 и 2 - 140 мкг/мл для MOEX с использованием реагентов MO и BCG соответственно. Чувствительность по Санделлу составляет 2,84 и 2,74. г/см² и 2,67 и 0,169 г/см² для PRD и MOEX с использованием MO и BCG соответственно. Относительное стандартное отклонение и пределы обнаружения (LOD) были рассчитаны. Предложенный метод успешно применен для определения исследуемых препаратов в сырьевых материалах и коммерческих таблетках. Никаких значительных помех со стороны вспомогательных веществ, обычно используемых в качестве фармацевтических вспомогательных средств при проведении анализа не наблюдалось.



периндоприл



меоксиприл

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Erk N. Extractive spectrophotometric methods for determination of lercanidipine // Pharmazie. 2003. Vol. 58, N 11. Pp. 801-803
2. Eticha T., Hailu T., Kahsay G. Development and Validation of an Extractive Spectrophotometric Method for Miconazole Nitrate Assay in Pharmaceutical Formulations // Journal of Analytical Methods in Chemistry. 2018. Vol. 10. Pp. 1072-1078
3. Shoaibi Z., Gouda A. Extractive spectrophotometric method for the determination of tropicamide // Journal of Young Pharm. 2012. Vol. 4, N 1. Pp. 42-48
4. Amin A.S., Issa Y.M. Extraction-Spectrophotometric Method for the Determination of Betamethasone in Pure Form and in Pharmaceutical Formulations // Analytical Letters. 1997. Vol. 30, N 1. Pp. 69-78
5. Bhandage A., Bhosale A., Kasture A. Extractive Spectrophotometric Determination of Omeprazole in Pharmaceutical. // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. 2009. Vol. 8, N 5. Pp. 480-489
6. Yarraguntla S., Jitendrababu V., Chowdary K. Extractive spectrophotometric method for the determination of clarithromycin // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2003. Vol. 65, N 6. Pp. 653-655
7. Verma J., Syed H. Extractive spectrophotometric method for determination of carvedilol in tablets // Indian Journal of Pharmaceutical Sciences. 2007. Vol. 69, N 2. Pp. 303-304
8. Aydoqmus Z., Inanli I. Extractive Spectrophotometric Methods for Determination of Zolmitriptan in Tablets // Journal of AOAC International. 2007. Vol. 90, N 5. Pp. 1237-1241
9. Tatar Ulu S. Extractive Spectrophotometric Determination of Cetirizine Dihydrochloride in Pure and Pharmaceutical Preparations // Journal of Food and Drug Analysis. 2010. Vol. 18, N 6. Pp. 440-446
10. Lokesh S., Mallikarjuna H., Shivaprasad K. Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Metoprolol Succinate in Pure and Pharmaceutical Formulations // Austin J. Anal. Pharm. Chem. 2016. Vol. 3, N 3. Pp. 1069-1072
11. Zangar B., Pourreza N. Extraction-Spectrophotometric Determination of Cimetidine in Pharmaceutical Samples as an Ion Pair with Bromothymol Blue // Journal of Korean Chemical Society. 2011. Vol. 55, N 1. Pp. 46-49
12. Umamaheswar K., Naganjaneyulu T., Rambabu C. Extractive Spectrophotometric Methods for the Determination of Dothiepin in Pure and Pharmaceutical Formulations // Glob. J. Pharmaceu Science. 2017. Vol. 2, N 2. Pp. 1-5

13.Akram T., El-Didamony M., Hafeez M. Extractive Spectrophotometric Method for the Determination of Some Antipsychotic Drugs Using Eriochrome Black T // Journal of Applied Pharmaceutical Science. 2015. Vol. 5, N 6. Pp. 26-33

14.Elbadry M., El-Elbadry M., El-Boraye H. Extractive Spectrophotometric Methods for Determination of Chlorpheniramine Maleate in Pure Form, Pharmaceutical Preparations and Biological Fluids // International Letters of Chemistry. Physics and Astronomy. 2017. Vol. 75. Pp. 11-24

15.Katare K., Nagoji K., Ratnakaram N. Extractive Spectrophotometric Determination of Nicergoline Through Ion-pair Complexation Reaction // Oriental Journal of Chemistry. 2013. Vol. 29, N 1. Pp. 263-269

16.Elqudaby H., Nour F., Frag E. Extractive Spectrophotometric Method for Determination of Meoxipril HCl and Perindopril in raw materials and tablets using ion pair formation // International Journal of Chemical AND Analytical Science. – 2012. – Vol. 3, N 3. – Pp. 1334-1339

Информация об авторах

Э.И. Сулейманова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Технология неорганических веществ» АГНП.

Information about the authors

E.I. Suleymanova – candidate of chemical sciences, associate professor of the department "Technology of inorganic substances".

Камаля Муса гызы Эфендиева¹, Гюльсум Энвер гызы Гаджиева², Самира Вагиф гызы Исмаилова³, Эльдар Гусейнгулу оглу Мамедбейли⁴

*^{1,2,3,4} Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук
Азербайджана, Баку*

¹ilgar.ayyubov@mail.ru

²gulsum.mete@mail.ru

³ismayilova_s_ch@mail.ru

⁴elder_memmedbeyli@mail.ru

Автор, ответственный за переписку:

Гюльсум Энвер гызы Гаджиева, gulsum.mete@mail.ru

БИОЛОГИЧЕСКИЕ АКТИВНЫЕ ПИПЕРАЗИНСОДЕРЖАЩИЕ ОСНОВАНИЯ МАННИХА

Аннотация. В представленной статье представлены результаты исследований в области синтеза и изучение биологически активных свойств пиперазин-содержащих оснований Манниха. Показано, что наиболее широко используемым методом получения этих соединений является трехкомпонентная реакция аминометилирования. Отмечается наличие высокой биологической активности пиперазин содержащих оснований Манниха.

Ключевые слова: основания Манниха, пиперазин, трехкомпонентная реакция аминометилирования

*Kamala Musa gizi Efendiyeva¹, Gulsum Enver gizi Hajiyeva², Samira Vaqif gizi
Ismayilova³, Eldar Huseyngulu oglu Mammadbayli⁴*

^{1,2,3,4} Institute of petrochemical processes of Azerbaijan National academy of sciences, Baku

¹ilgar.ayyubov@mail.ru

²gulsum.mete@mail.ru

³ismayilova_s_ch@mail.ru

⁴elder_memmedbeyli@mail.ru

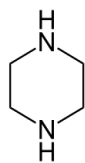
Corresponding author: Hajiyeva Gulsum Enver gizi, gulsum.mete@mail.ru

BIOLOGICALLY ACTIVE PIPERAZINE-CONTAINING MANNICH BASES

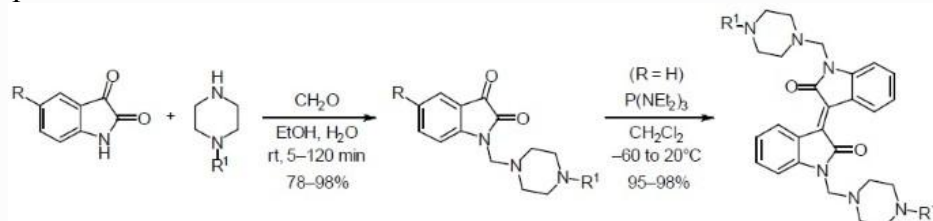
Abstract. This article presents the results of research in the field of synthesis and the study of the biologically active properties of piperazine-containing Mannich bases. It has been shown that the most widely used method for the preparation of these compounds is the three-component aminomethylation reaction. The presence of high biological activity of piperazine-containing Mannich bases is noted.

Keywords: Mannich bases, piperazine, three-component aminomethylation reaction

Пиперазин является ярким представителем гетероциклических аминов и обладает всеми свойствами вторичных аминов. Пиперазин и его производные являются широко используемыми аминами в реакции аминометилирования, большая часть которых проявляют биологическую активность или входят в состав лекарственных препаратов. В этой статье представлены результаты исследований в области синтеза и изучения свойств пиперазинсодержащих оснований Манниха, а также показаны результаты собственных исследований авторов.



Так, в работе [1] реакция Манниха изатина с монозамещенными пиперазинами в присутствии водного формальдегида была использована для синтеза новых, а также двух ранее описанных производных 1-пиперазинометилизатинов, которые затем были преобразованы в производные изоиндиго. Проведена оценка антимикробной активности полученных гетероциклов.



Алкалоиды изохинолина обладают разносторонней биологической активностью [2]. В исследованиях авторы были предприняты попытки по улучшению структурно важной части изохинолинового алкалоида берберина путем замещения различных пиперазиновых фрагментов, несущих дизамещенные электроакцепторные и электронодонорные группы, на бербериновое ядро посредством реакции Манниха. Полученные новые пиперазинсодержащие изохинолиновые производные берберина были испытаны на антиоксидантную, а также противоопухолевую активность в отношении клеточных линий рака шейки матки HeLa. Кроме того, была проведена проверка цитотоксической природы аддуктов по отношению к клеточным линиям почки собак Madin-Darby. Получены хорошие результаты, что создает предпосылки для использования синтезированных оснований Манниха в медицинской практике.

В еще одной работе [3] была представлена новая серия оснований Манниха аналогов берберина, связанных с пиперазином, для проверки антиоксидантного и противоракового потенциала полученных аналогов. Алкоксигруппа в положении С-9 берберина была преобразована в гидроксильную функциональность для повышения способности конечных каркасов связываться с мишенью действия лекарственного средства в основном за счет гидрофобного эффекта и эффекта конъюгации, тогда как функциональность основания Манниха была введена в положение С-12 берберина. Каркасы были исследованы на предмет их антиоксидантного потенциала улавливания свободных радикалов в спектральных анализах. Авторы по результатам биоанализа констатировали, что синтезированные аналоги являются двойными активными агентами в качестве поглотителей активных форм кислорода и ингибиторов раковых клеток, поскольку соединения с функциональной группой галогена имеют в целом высокий фармакологический потенциал.

Изучена биологическая активность пиперазина и ацетиленовых соединений, полученных из вторичных аминов, таких как пиперидин и морфолин. Показано, что синтезированные ацетиленовые амины являются соединениями очень важного класса из-за их фармакологических свойств, низкой токсичности и быстрого всасывания организмом. Более того, эти соединения являются электроннобогатыми и легко связываются с рецептором белка. Синтез этих аддуктов осуществлен на основе реакции Манниха замещенных пропинов и бутинов с замещенным пиперазином и параформальдегидом в присутствии хлорида меди в качестве катализатора. Все полученные соединения охарактеризованы элементным анализом, физическими данными и спектроскопическими методами (ИК, ^1H -ЯМР) [4].

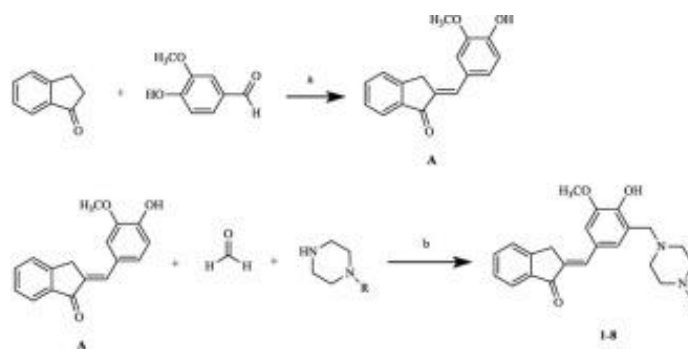
Ряд фтор- и пиперазинсодержащих производных 1,2,4-триазолтиона синтезирован на основе реакции Манниха промежуточных продуктов триазола с различными замещенными пиперазинами и формальдегидом с высокими выходами [5]. Структуры полученных

соединений подтверждены методами ИК, ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и элементным анализом. Предварительные биоанализы синтезированных 17 новых соединений показали, что некоторые из них обладают значительной фунгицидной активностью в отношении *Cercospora arachidicola*, *Physalospora piricola* и *Rhizoctonia cerealis* в дозе 50 мг /мл. Реакция протекает при температуре 8°C в течение 24 ч. в среде этанола.

В работе [6] тринадцать 3-гидрокси-6-метил-2-замещенных производных 4 *H*-пиран-4-она были синтезированы для оценки их потенциальной противосудорожной активности. Основания Манниха получали реакцией замещенных производных пиперазина с алломальтолом и формалином. Строение синтезированных соединений подтверждено методами ИК, ^1H -ЯМР и элементным анализом. Их противосудорожная активность определялась *in vivo* с помощью максимального электрошока (MES), подкожного введения метразола (scMet) и тестов на токсичность ротора при неврологических нарушениях. Антимикробная активность синтезированных соединений была исследована *in vitro* в отношении некоторых бактерий и грибов с использованием метода микробульона. Авторы отмечают, что 3-гидрокси-6-метил-2-[4-(2-трифторметил-фенил)-пиперазин-1-илметил]-4 *H*-пиран-4-он был наиболее активен в тесте scMet для всех доз через четыре часа и для дозы 300 мг/кг через полчаса. Аддукт 2-[4-(4-хлор-фенил)-пиперазин-1-илметил]-3-гидрокси-6-метил-4 *H*-пиран-4-он защищает от MES, тогда как его 2-хлорфенильное производное не имеет таких свойств. Анализируя результаты противогрибковой активности, было установлено, что синтезированные соединения обладают активностью против всех грибов.

Синтез N,N'-бис(антипирил-4-метил)-пиперазина (BAMP) основания Манниха, его кристаллическая структура, а также синтез и кристаллическая структура комплекса меди $\text{Cu}(\text{BAMP})(\text{ClO}_4)_2$ с триклинной симметрией описаны в работе [7]. Показано, что атом меди (II) пятикоординирован двумя атомами азота, принадлежащими пиперазиновому кольцу, и атомами кислорода антипириновых фрагментов. Показано, что подобный хелатный комплекс обладает рядом ценных свойств, в том числе и биологической активностью.

В работе [8] новые основания Манниха 2-(4-гидрокси-3-метокси-5-((замещенный пиперазин-1-ил)метил)бензилиден)-2,3-дигидро-1H-инден-1-он и 2-(3-((замещенный)пиперазин-1-ил)метил)-4-гидрокси-5-метоксибензилиден)-2,3-дигидро-1H-инден-1-он были синтезированы по реакции аминометилирования производного ванилина - халкона (2-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)индан-1-он), параформальдегида и вторичного амина, в том числе пиперазина в мольном соотношении 1: 1,2: 1. Аминовая часть была изменена на N-метилпиперазин (1), N-фенилпиперазин (2), N-бензилпиперазин (3), 1-(2-метоксифенил)пиперазин (4), 1-(3-метоксифенил)пиперазин (5), 1-(2-фторфенил)пиперазин (6), 1-(4-фторфенил) пиперазин (7) и 1-(3-трифторметил)фенилпиперазин (8). Соединения были оценены с точки зрения цитотоксического/противоопухолевого и ингибирующего эффектов. Согласно полученным результатам, соединения 2 и 8 имели наивысшие значения эффективности избирательной экспрессии (PSE) (60,6 и 19,2 соответственно). С другой стороны, соединения 3 ($K_i = 209,6 \pm 70,2$ пМ) и 5 ($K_i = 342,66 \pm 63,72$ пМ) имели самую низкую K_i в экспериментах по ингибированию СА в отношении hCA I и hCA II, соответственно. Авторы заключили, что соединения 2 (с цитотоксической / противоопухолевой активностью), 3 (с активностью ингибирования hCA I) и 5 (с ингибирующей активностью hCA II) могут быть ведущими соединениями в исследованиях для дальнейших разработок и оценок.



Reagents and conditions: a) EtOH, 10% NaOH, RT, b) CH₃CN, 200 Watt, 120°C, 13.8 barr.

R= Methyl (1), Phenyl (2), Benzyl (3), 2-Methoxyphenyl (4), 3-Methoxyphenyl (5), 2-Fluorophenyl (6), 4-Fluorophenyl (7), 3-(Trifluoromethyl)phenyl (8)

Сообщается [9] о трехкомпонентном синтезе новых хиральных бензимидазольных оснований Манниха путем реакции аминотилирования между бензимидазолом, 30%-ным водным раствором формальдегида и амином, а также о биологической оценке и DFT-исследованиях новых соединений. ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, FTIR-спектры и элементный анализ подтверждают структуру новых оснований Манниха. Все синтезированные соединения были испытаны качественными и количественными методами на их антибактериальную активность *in vitro* в отношении 4 штаммов бактерий. Исследования методом DFT проводились с использованием программы GAMESS 2012, а анализ HOMO–LUMO позволил рассчитать электронные и структурные параметры киральных оснований Манниха. Геометрия 1-метилпиперазина, накопленные заряды на атомах Малликана двух гетероатомов и метила, а также значение глобального индекса электрофильности ($\omega = 0,0527$) молекулы коррелируют с его хорошей антимикробной активностью. Было обнаружено, что присутствие насыщенных гетероциклов в молекуле амина, 1-метилпиперазина и морфолина, соответственно, способствует повышенной биологической активности по сравнению с ароматическими аминоканалогами, дифениламино-, 4-нитроамино- и 4-аминобензойной кислотой. Показана высокая биологическая активность синтезированных соединений.

Был получен новый класс оснований Манниха - производных 2-амино-1H-бензимидазола конденсацией оснований Шиффа или 2-бензиламинобензимидазолов с выбранными вторичными аминами (морфолином, пиперидином, N-метилпиперазином, N-фенилпиперазином, 1-(2-пиридил)пиперазином, 1-(2-метоксифенил)пиперазином, 1-(2-пиримидинил) пиперазином) и формальдегидом в этаноле [10]. Производные пиримидобензимидазола были синтезированы в реакциях основания Шиффа с выбранными соединениями, содержащими активные метиленовая группа: ацетилацетон, бензоилацетон и малонитрил. Структуры синтезированных соединений подтверждены результатами элементарного анализа и спектрами ИК, ¹H- и ¹³C-ЯМР. Продукты представляют интерес для биологических исследований и могут быть субстратами для дальнейшего синтеза. Все соединения были проверены против клеток человеческого лейкоза MV4-11, а затем наиболее активные из них были протестированы в отношении человеческих клеток рака груди T47D и легкого A549, а также нормальные фибробласты мыши (BALB/3T3). Цисплатин был контрольным препаратом. Показано, что производные пиперазина обладают высокой биологической активностью [10].

В работе [11] получены два новых основания Манниха – 5-метил–2((4-пиридин-2-ил)пиперазин-1-ил)ментилфенол и 5-метил-2-((4-(4-нитрофенил)пиперазин-1-ил)метил)фенол и структурно охарактеризованы методами элементарного анализа, ИК-, УФ, ЯМР-спектроскопии, а также X-лучевой дифракции. Исследована их биологическая активность в отношении различных микроорганизмов.

Синтезированы несколько новых производных 4,5-замещенных-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-она и 3-(4-метилфенил)-(1,2,4)-тиазоло(3,4-b)-1,3-бензоксазола на основе реакции Манниха различных эфиров этоксикарбонилгидразона с различными аминами. На их основе получены производные основания Манниха с участием морфолина и метилпиперазина в качестве аминного компонента. Осуществлен скрининг на их антимикробную активность в

отношении различных микроорганизмов и показана их высокая биологическая активность [12].

Ацетиленовые амины представляют собой очень важный класс соединений из-за их фармакологических свойств, таких как активность, низкая токсичность и легкость всасывания из организма [13]. Более того, эти соединения богаты электронами и легко связываются с рецепторным белком. Ряд фармакологически важных ацетиленовых аминов, полученных из пиперазина, с ожидаемой активностью в качестве антагониста оксотреморина, был синтезирован посредством реакции Манниха. Соединения получают реакцией пара-ароматических замещенных пропинов с производными пиперазина и формальдегидом в присутствии хлорида меди в качестве катализатора. Все полученные соединения охарактеризованы методами элементного анализа и спектроскопии, показана высокая антимикробная активность этих соединений

Ряд структурных соединений 3-гидрокси-6-метил-2-((4-замещенный пиперазин-1-ил)метил)-4Н-пиран-4-он был синтезирован взаимодействием 5-гидрокси-2-метил-4Н-пиран-4-он с подходящими производными пиперазина с использованием реакции Манниха. Антимикробная активность соединений в отношении *E. coli*, *S. paratyphi*, *S. flexneri*, *E. gergoviae* и *M. smegmatis* оценивали *in vitro* с использованием метода разведения в бульоне для определения минимальной ингибирующей концентрации (МИК). Кроме того, их ингибирующее действие на фермент ДНК-гиразу оценивали с помощью метода суперспирализации ДНК-гиразы. Синтезированных соединения показали значение МИК 4 мкг/мл для *M. smegmatis*, Предложено применение этих соединений для дальнейшего тестирования видов *Mycobacterium* и ингибирования топоизомеразы II [14].

Целью исследования [15] было оценить влияние четырех комплексов никеля (II) с лигандами, содержащими антипириновый фрагмент N,N'-бис (4-антипирилметил) пиперазин (ВАМР) или N,N'-тетра- (антипирил-1- метил) -1,2-диаминоэтан (ТАМЕН) на жизнеспособность и пролиферацию культивируемых раковых клеток человека. В качестве модельных систем использовали следующие постоянные клеточные линии: MCF-7 (рак молочной железы люминального типа А), SKBR-3 (Her2 - положительный рак молочной железы), Сасо-2 (колоректальная аденокарцинома), HepG2 (гепатоцеллюлярный рак), 8МГВА (мультиформная глиобластома). Исследования проводились с помощью МТТ-теста и анализа цитотоксичности поглощения нейтрального красного (в краткосрочных экспериментах, 24-72 часа, с монослойными культурами) и колониеобразующего метода (в длительных экспериментах, 20 дней, с 3D колониями раковых клеток). Полученные результаты показывают, что синтезированные комплексы обладают ярко выраженной цитотоксичностью.

В работе [16] описан синтез Манниховых оснований кумарина с применением реакции аминотилирования 7-гидрокси-4-метилкумарина с использованием обычной, а также микроволновой технологии для сравнения осуществимости, времени реакции и выхода продукта. Для этого 7-гидрокси-4-метилкумарин был получен с использованием конденсации Пехмана, а Манниха были синтезированы взаимодействием последнего с различными вторичными аминами, в том числе пиперазином. Сравнение традиционных и микроволновых методов продемонстрировали, что микроволновый синтез более удобен и проще; метод с лучшим выходом аддукта и меньшим образованием побочных продуктов по сравнению с обычным методом синтеза.

Исходя из фуран-2-карбогидрида, получены три новых производных 1,3,4-оксадиазола, 1,3-тиазолидина и 1,2,4-триазола. Затем 1,2,4-триазольное соединение превращали в соответствующие основания Манниха с использованием нескольких вторичных аминов, включая пиперидин, пиперазин, морфолин или тиоморфолиновый фрагмент. Показана их высокая антимикробная активность [17].

В работе [18] сообщается о восстановительном аминировании 2-(третбутилдиметилсилил)окси)ацетальдегида 3-метокисанилином, приводящем к N-(2-(третбутилдиметилсилил)окси)этил)-3-метокисанилинам, который в дальнейшем при

взаимодействии с 1-замещенным ацетиленом и формальдегидом в присутствии катализатора иодида меди образует пропаргиламин, содержащего силилокси-группы. При его обработке хлоридом олова получают пропаргиламин с гидроксигруппой. На его основе были синтезированы 3,5-дизамещенные пиперазины, содержащие триазольный фрагмент по реакции Манниха. Синтезированные основания Манниха были охарактеризованы методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также была изучена его антимикробная активность.

Серия оснований Манниха замещенных производных пиперазина были синтезированы с помощью реакции аминотетраметилирования. Соединения оценивали на противосудорожную активность с использованием подкожного пентилентетразола (ПЗТ), индуцированного методы максимального электрошока (MES). Авторы показали, что все соединения продемонстрировали значительную защиту от припадков, вызванных ПЗТ. В анализе, индуцированном MES аддукты показали хорошую защиту от судорог, вызванных шоком, но все они оказались менее активными, чем фенитоин, использованный в качестве эталона [19].

Ряд новых фуран/тиофен и пиперазин-содержащих 1,2,4-триазоловых оснований Манниха и бис(1,2,4-триазол)овых оснований Манниха были синтезированы с помощью реакции Манниха с триазольными основаниями Шиффа, различными производными пиперазина и формальдегидом в качестве промежуточных продуктов с хорошими выходами [20]. Их структуры охарактеризованы методами ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C , ИК и элементным анализом. Предварительный биоанализ показал, что большинство соединений проявляют значительную фунгицидную активность *in vitro* и *in vivo* в отношении нескольких тестируемых грибов. Среди 32 новых соединений трифторметилсодержащие соединения показали более высокую активность, чем метилсодержащие. Некоторые синтезированные соединения были сопоставимы с некоторыми коммерческими фунгицидами против различных грибов и могут быть дополнительно оптимизированы по структуре. Между тем, несколько соединений показали хорошую гербицидную активность против *Brassica campestris* при 100 мкг/мл и ингибирующую активность KARI при 200 мкг/мл. Однако в предварительных исследованиях соединения проявляли слабую инсектицидную активность против восточного соянного червя при концентрации 200 мкг/мл. Авторы отмечают, что полученные результаты исследования предоставят полезную информацию для разработки и открытия новых агрохимикатов с новыми гетероциклическими структурами.

Были проведены сравнительные исследования антигельминтных свойств 15 синтезированных аминобензилированных оснований Манниха, несущих N-метилпиперазин, с использованием индийских дождевых червей *Pheritima Posthuma* против цитрата пиперазина в качестве стандартного образца. Были исследованы три концентрации каждого соединения (0,1, 0,2, 0,3% мас.) для определения паралича и времени гибели червей. Показано, что синтезированные соединения проявляют значительную антигельминтную активность, проверенных против глистов, по сравнению со стандартным лекарственным средством [21].

В этом исследовании представлены синтез, антипролиферативная и антимикробная оценка новой серии производных оснований Манниха, содержащих 1,2,4-триазольную систему. Были приготовлены новые соединения реакцией 4,5-дизамещенных 1,2,4-триазол-3-тионов с формальдегидом и различными аминами. Строение полученных соединений подтверждено с помощью методов ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и элементного анализа. Двенадцать соединений были оценены на предмет их *in vitro* антипролиферативной активности против шести выбранных линий раковых клеток. Все синтезированные соединения были проверены на их антимикробную активность *in vitro* с использованием метода разведения в агаре. При этом 17 потенциально активных соединений, их антибактериальная активность подтверждена на основании МИК. (минимальная ингибирующая концентрация) методом микроразбавления бульона с использованием эталонных грамположительных и грамотрицательных штаммов бактерий [22].

Известно, что основания Манниха являются важным фармакофором или биоактивными веществами в синтезе различных потенциальных агентов, которые обладают различными терапевтическими действиями, такими как противоопухолевое, антипсихотическое, противосудорожное, противомаларийное, противовоспалительное, антибактериальное и т.д. В этой работе [23] конъюгация таких фрагментов, как 1,5-бензоксазепины и 1,5-бензотиазепины, с вторичными аминами, такими как пиперазин, метилпиперазин и морфолин, проводилась для изучения биоактивности некоторых оснований Манниха. Авторы поставили целью синтез, характеристику и определение взаимосвязи структурной активности и противосудорожной активности оснований Манниха производных 1,5-бензотиазепина и 1,5-бензоксазепина с пиперазиновым фрагментом. Все производные синтезировали в три этапа. На первой стадии замещенный 4-гидроксиалкилбензол был синтезирован взаимодействием 4-гидроксиацетофенона и замещенного бензальдегида в присутствии гидроксида калия. На втором этапе 2,3-дигидро-1,5-бензотиазепины и 2,3-дигидро-1,5-бензоксазепины были синтезированы взаимодействием 2-тио/аминофенола с халконами в присутствии ледяной уксусной кислоты. На третьей стадии эти соединения, наконец, подверглись реакции Манниха с различными вторичными аминами с образованием вышеуказанных соединений. Все синтезированные производные были охарактеризованы и оценены на противосудорожную активность с использованием моделей MES (максимальный припадок, индуцированный электрошоком) и INH (судороги, индуцированные изониазидом). Было обнаружено, что синтезированные производные более активны в модели MES, чем в модели INH, при этом фенитоин и диазепам использовались как стандарты соответственно, причем механизм действия синтезированных соединений может быть аналогичен фенитоину. Было обнаружено, что соединение, содержащее метилпиперазин, в дозе 30 мг/кг является наиболее активным и многообещающим соединением в этой серии.

В работе [24] новые основания Манниха были получены путем обработки 2,4-дихлорбензальдегида, 2-аминопиридина, 2,4-динитрофенилгидразин с активным водородсодержащим соединением, таким как семикарбазид, тиомочевина и ацетофенон. Синтезированные соединения охарактеризованы спектральными методами (ИК, ЯМР¹H, ЯМР¹³C) и аналитическими методами, такими как элементный анализ и ТСХ). Синтезированные соединения были испытаны на антимикробную активность и были получены удовлетворительные результаты.

Синтез оснований Манниха N-[1-(пипразинобензил) ацетамид, N-[1-(пипразинобензил)никотинамид, N-[1-(пипразинобензил) бензамид, был осуществлен при микроволновом излучении. Показан хороший выход аддуктов и наличие антимикробных свойств в отношении различных микроорганизмов [25].

Серия трифторметилзамещенных 1,2,4-триазоловых оснований Манниха и бис(1,2,4-триазол)овых оснований Манниха, содержащих пиримидинил/пиперазиновые кольца посредством реакции Манниха, была синтезирована и охарактеризована инфракрасным (ИК), ¹H ядерно-магнитным резонансным (ЯМР) и элементным анализом [26]. Фунгицидные тесты показали, что большинство синтезированных соединений обладают превосходной фунгицидной активностью. Среди 19 новых соединений некоторые показали превосходство над коммерческими фунгицидами Диметоморф, Тиофанатметил, Ипродион и Чжуншэнмицин. Некоторые соединения также показали благоприятную гербицидную активность в предварительных исследованиях. На основе сравнительного анализа молекулярного поля впоследствии были синтезированы пять новых соединений, их активность была оценена достаточно точно, а некоторые соединения проявили хорошую фунгицидную активность против *Pseudoperonospora cubensis*.

Ряд новых соединений был синтезирован реакцией Манниха на основе новых промежуточных соединений триазольного основания Шиффа, замещенного пиперазина и формальдегида в мягких условиях с отличными выходами. Было установлено, что кристаллическая структура соединения показывает конформацию кресла пиперазинового

кольца и (E)-конфигурацию двойной связи C= N. Результаты биоанализа показали, что большинство синтезированных соединений проявляли превосходную ингибирующую активность *in vitro* и более широкий спектр против нескольких растительных грибов и были более эффективными, чем контрольный Триадимефон. Некоторые соединения также проявляли благоприятную противогрибковую активность *in vivo*. Обсуждалась взаимосвязь между структурами и биологической активностью соединений. Кроме того, эмпирический расчет, основанный на данных о противогрибковой активности полученных соединений против *R. cerealis*, был выполнен для создания модели 3D-QSAR, которая показала, что стерические и электростатические поля были двумя наиболее важными факторами, влияющими на биологическую активность соединений. Настоящая работа предоставит важную информацию для руководства оптимизацией таких новых структур для разработки новых агрохимикатов с более высокой противогрибковой активностью [27].

Отмечается, что хинолоны – это органические соединения, которые действуют против фермента ДНК-гиразы, топоизомеразы типа II. Норфлоксацин является одним из таких хинолонов, который характеризуется пиперазиновой составляющей в положении C-7. Этот фрагмент играет важную роль в определении антибактериального спектра и активности и служит сайтом, который может подвергаться значительной модификации [28]. Основания N-Манниха оказались потенциальными кандидатами в пролекарства на основе амидов, производных мочевины, имидов и аминов. Доказано, что это универсальная основа в современных приложениях органической химии. Основания Манниха с N-4 замещенными пиперазинсодержащими фрагментами были биологически активными. Авторы разработали и синтезировали новую серию оснований Манниха норфлоксацина как традиционным, так и микроволновым методом их взаимодействия с изатином и различными ароматическими альдегидами. Их химическая структура подтверждена методами ИК, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР спектроскопии и оценена на антибактериальную активность методом диффузии в лунках агара. Оценка антимикробного действия была проведена против грамположительных бактерий *B. subtilis* и грамотрицательных бактерий *E. coli*. Многие из испытанных соединений показали многообещающую активность.

Различные вторичные и первичные амины были превращены в бис-индолиловые основания Манниха с хорошим или отличным выходами в результате реакции аминометилирования с индолом и глутаральдегидом. Ожидаемые бис-индолиловые основания Манниха были получены с использованием гексагидрата пиперазина и 4,4'-триметилендипиперидина. Между тем, использование первичных аминов, фенилгидразина, аминокислот и первичных диаминов приводит к соответствующим бис-индолил-1,2,6-тризамещенным пиперидинам, и индолилхинолизин и дибисиндолил-1,2,6-тризамещенным пиперидинам. Шесть синтезированных бис-индолиловых оснований Манниха были подвергнуты скринингу на антипролиферативную активность в отношении трех линий опухолевых клеток человека, представляющие различные типы опухолей: клетки аденокарциномы молочной железы (MCF-7), немелкий рак легкого клетки (NCI-H460) и раковые клетки центральной нервной системы (ЦНС) (SF-268). Пиперазиновые соединения показали лучший и самый высокий ингибирующий эффект против всех трех протестированных линий опухолевых клеток с ингибированием 50% концентрации [29].

Основание Манниха, содержащее структурные единицы ципрофлоксацина и койевой кислоты, получали и оценивали противоопухолевую активность. Повышение противоопухолевой активности наблюдалось как для основания Манниха (IC₅₀: 103,3 ± 5,0 мкМ для HepG2, 87,9 ± 8,0 мкМ для клеток HCT-116), так и его медного комплекса (IC₅₀: 11,5 ± 1,8 мкМ для HepG2, 44,4 ± 2,5 мкМ для клетки HCT-116) по сравнению с ципрофлоксацином и койевой кислотой. Механистические исследования с помощью ОТ-ПЦР, анализа клеточного цикла, измерения потенциала митохондриальной мембраны, ингибирования топоизомеразы и молекулярного стыковки показали, что существует другой молекулярный механизм между основанием Манниха и его медным комплексом. Цитотоксичность основания Манниха была связана с апоптозом, остановкой клеточного

цикла, деполяризацией митохондриальной мембраны и более слабым ингибированием топоизомеразы II, но комплекс меди проявлял свою цитотоксичность в основном за счет двойного ингибирования топоизомеразы, особенно стабилизации промежуточного продукта расщепления комплекса ДНК-топоизомеразы [30].

Синтезированны пиоглитазоновые основания Манниха с высокими выходами и охарактеризованы элементным анализом, данными ИК- и ЯМР-спектроскопии. За ходом реакции следили на пластинках TLC Silica. Полученные основания содержали пирролидиновый, пиперазиновый и пиперидиновый фрагменты. Отмечается их высокая антимикробная активность [31].

В работе [32] синтезирована серия производных 3-[(4-замещенный пиперазин-1-ил) метил] -1Н-индола и их структуры подтверждены спектральным анализом. Все соединения были протестированы на их цитотоксическую активность *in vitro* против 3 линий опухолевых клеток человека: печени человека (HUN7), груди (MCF7) и толстой кишки (HCT116). Большинство синтезированных соединений показали значительную цитотоксичность в отношении печени и толстой кишки линии раковых клеток с более низкими концентрациями IC₅₀, чем у стандартного препарата 5-фторурацила. Соединение с 3,4-дихлорфенильным заместителем в пиперазиновом кольце было наиболее активным в подавлении роста всех испытанных раковых клеток.

Новая серия производных бензимидазола синтезирована посредством конденсации 2-замещенных бензимидазолов с первичными и/или вторичными в этаноле с образованием N-содержащих оснований Манниха. Полученные соединения были охарактеризованы методами ИК, УФ, ЯМР. Авторы отмечают наличие высокой противовоспалительной активности синтезированных соединений [33].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Andrei V., Bogdanov, Albina M. Vazykhova, Nadezhda R. Khasiyatullina, Dmitry B. Krivolapov New *N*-Mannich bases obtained from isatin and piperazine derivatives: the synthesis and evaluation of antimicrobial activity // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2016, Vol. 52, pp.25–30
2. Bhupendra Mistry, Young-Soo Keum, Rafi Noorzai, Enkhtaivan Gansukh Synthesis of piperazine based *N*-Mannich bases of berberine and their antioxidant and anticancer evaluations // *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2016, Vol. 13, pp.531–539
3. Mistry B, Patel R.V., Keum Y.S., Kim D.H. Synthesis of *N*-Mannich bases of berberine linking piperazine moieties revealing anticancer and antioxidant effects // *Saudi J Biol Sci.*, 2017; Vol.24, N 1, pp.36-44.
4. Afraa S. Shihab, Al. Zawbaei Synthesis of Some New Mannich Bases Containing Acetylenic Amines Derived from Piperazine // *Diyala Journal of Pure Science*, 2015, Vol. 11, N 2, pp. 68-83
5. Li-Yuan Zhang, Bao-Lei Wang, Yi-Zhou Zhan, Yan Zhang, Xiao Zhang Synthesis and biological activities of some fluorine- and piperazine-containing 1,2,4-triazole thione derivatives // *Chinese Chemical Letters*, 2016, Vol. 27, pp. 163–167.
6. Mutlu Dilsiz Aytemir, Ünsal Çaliş, Meral Özalp Synthesis and Evaluation of Anticonvulsant and Antimicrobial Activities of 3-Hydroxy-6-methyl-2-substituted 4H-Pyran-4-one Derivatives // *Archiv der Pharmazie*, 2020? Vol. 337, N5, pp. 281-288.
7. Otilia Costişor-, Ramona Tudose-, Ingo Pantenburg, Gerd Meyer A New Copper (II) Complex with the N,N'-Bis(antipyril-4-methyl)-piperazine (BAMP) Ligand: [Cu(BAMP)](ClO₄)₂ // *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2014, Vol. 57, Issue 12, pp. 25-29.
8. Halise İnci Gula, Mehtap Tugraka, Mustafa Gulb, Sertac Mazlumoglu New phenolic Mannich bases with piperazines and their bioactivities // *Bioorganic Chemistry*, 2019, Vol. 90, pp.1-8.

9. Maria Marinescu, Ludmila Otilia Cintează, George Iuliu Marton, Mariana-Carmen Chifiriuc Synthesis, density functional theory study and in vitro antimicrobial evaluation of new benzimidazole Mannich bases // *BMC Chemistry*, 2020, Vol. 14, N 45, pp. 78-84.
10. Nowicka, A., Liszkiewicz H., Nawrocka W., Wietrzyk J. Synthesis and in vitro antiproliferative activity of novel 2-arylideneaminobenzimidazole derivatives // *Acta Poloniae Pharmaceutica Drug Research*, 2015, Vol. 72, No. 5 pp. 951-963.
11. Ayeni A., Watkins G., Hosten E. Synthesis, characterization and crystal structures of two new phenolic Mannich bases // *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 2019, Vol. 33, N 2, pp. 341-348.
12. Bektas H., Karaali N., Sahin D., Demirbas A. Synthesis and antimicrobial activities of some new 1,2,4-triazole derivatives // *Molecules*, 2010, Vol. 15, pp. 2427-2438.
13. Jawdat H. Abdul, Wahid Mahmood Synthesis and Characterization of Pharmacologically Important Acetylenic Amines Derived from Piperazine // *Second Scientific Conference – Science College*, 2012, Tikrit University, p.26.
14. Demet Us, Gurdal E., Berk B., Oktem S. 4H-Pyran-4-one derivatives:; leading molecule for preparation of compounds with antimycobacterial potential // *Turk. J. Chem.*, 2009, Vol. 33, pp. 803–812.
15. Radostina Alexandrova, Tanya Zhivkova, Lora Dyakova, Reni Kalfin Effect of Nickel (II) Complexes with Mannich Bases on Viability and Proliferation of Human Cancer Cells // *Acta morphologica et anthropologica*, 2018, Vol. 25, N 1-2, pp. 67-73.
16. Yashumati R. Bhardwaj, Monika Chauhan , Ashutosh Pareek, Dharma Kishore Comparative Study of the Synthesis of 7-Hydroxy-4-Methyl Coumarin Mannich Bases by Conventional and Microwave Method // *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 2013, Vol. 3, N 3, pp. 250-256.
17. Serap Başoğlu, Meltem Yolal, Ş. A. Karaoğlu Design, synthesis and antimicrobial activities of someazole derivatives // *Acta poloniae pharmaceutica*, 2013, N 4, pp. 41-48.
18. Chandrasekhar T., Kumar V., Jagan N., Reddy B. Synthesis and characterization of new piperazine fused triazoles // *Indian Journal of Chemistry*, 2015, Vol. 54B, pp. 103-109.
19. Prasanthi G. Synthesis and evaluation of Mannich bases of substituted piperazine derivatives as anticonvulsive agents // *Journal of Global Trends in Pharmaceutical Sciences*, 2014, Vol. 5, N 1, pp. 1475-1479.
20. Baolei Wang, Yanxia Shi, Yizhou Zhan, Liyuan Zhang Synthesis and Biological Activity of Novel Furan/Thiophene and Piperazine-Containing (Bis)1,2,4-triazole Mannich Bases // *Chinese Journal of Chemistry*, 2015, Vol. 33, N 10, pp. 1124-1134.
21. Chaluvaraju C., K. Bhat Studies on the anthelmintic property of aminobenzylated Mannich bases // *Journal of Young Pharmacists*, 2011, Vol. 3, Issue 3, pp. 98-103.
22. Łukasz Popiołek, Jolanta Rzymowska, Urszula Kosikowska, Anna Hordyjewska, (2014) Synthesis, antiproliferative and antimicrobial activity of new Mannich bases bearing 1,2,4-triazole moiety // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 2014, Vol. 29, N 6, pp.786-795.
23. Amit K. Keshari, Aseem Tewari, Shweta S. Verma, Shailendra K. Saraf Novel Mannich-bases as Potential Anticonvulsants: Syntheses, Characterization and Biological Evaluation // *Central Nervous System Agents in Medicinal Chemistry*, 2017, Vol. 17, Issue 3, pp. 219-228.
24. C. Murugesan, A. Asrar Ahamed, M. Mohamed Sihabudeen* Synthesis, characterization and antimicrobial activity of new Mannich base // *Der Chemica Sinica*, 2014, Vol. 5, N 1, pp.18-21
25. P. Saravanan, S. Ananda Kumar Microwave Mediated Synthesis of some Mannich Bases and their Antibacterial activity // *Int.J.Curr.Microbiol.App.Sci*, 2013, Vol. 2, N 2, pp.76-79.
26. Wang Bao-Lei; Shi Yan-Xia; Ma Yi; Liu Synthesis and Biological Activity of Some Novel Trifluoromethyl-Substituted 1,2,4-Triazole and Bis(1,2,4-Triazole) Mannich Bases Containing Piperazine Rings // *AGRIS*, 2013, Vol. 56, N 9, pp. 5515-5522.
27. Yan Zhang, Yi-Zhou Zhan, Yi Ma, Xue-Wen Hua, Wei Wei Synthesis, crystal structure and 3D-QSAR studies of antifungal (bis-) 1,2,4-triazole Mannich bases containing furyl and substituted piperazine moieties // *CCL*, 2018, Vol. 29, Issue 3, pp.441-446.

28. Gangrade D. M., Waghmare N. N. Synthesis of Mannich bases of norfloxacin conventional and microwave assisted synthesis // International Journal of Pharmaceutical Sciences and Researches - 2017, VOL. 9, PP. 341-349.

29. Mardia T El Sayed, Hoda AR Hussein , Khadiga M Ahmed , Nehal A Hamdy Synthesis and antiproliferative activity of various novel indole Mannich bases // Adv. Mod. Oncol. Res., 2015, Vol.1, N 2, pp.104–111.

30. Yun Fu, Yingli Yang, Sufeng Zhou, Youxun Liu Ciprofloxacin containing Mannich base and its copper complex induce antitumor activity via different mechanism of action // Internatuional Journal of Oncology, 2014, Vol 45, N 5, pp. 2092-2100

31. Ramit Kapoor, Pooja Mittal, Gagandeep Kaur, Archana Sharma Synthesis of novel Mannich bases of pioglitazone using pharmacologically active secondary amines // Plant Archives 2020, Vol. 20, N 1, pp. 472-475.

32. Yuksel Y., Irem D., Reng C. Design, synthesis, and biological evaluation of indole-based 1,4-disubstituted piperazines as cytotoxic agents // Turk. J. Chem., 2012, Vol. 36, pp. 515 – 525.

33. Rajasekhar S., Neelima G., Chandha K., Guhasekaran V. Desigh, synthesis, characterization and anti-inflammatory activity of some novel benzimidazole derivatives // J.Res.Pharm.Sci., 2015, Vol. 6, N 2, pp. 115-118.

Информация об авторах

К.М. Эфендиева – старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Г.Э. Гаджиева – старший научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

С.В. Исмаилова – научный сотрудник лаборатории «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» НАНА.

Э.Г. Мамедбейли – доктор химических наук, профессор, зав.лабораторией «Исследование антимикробных свойств и биоповреждений» Института нефтехимических процессов НАНА.

Information about the authors

K.M. Efendiyeva– senior researcher laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

G.E. Hajiyeva – senior researcher laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

S.V. Ismayilova – researcher Laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamage" Institute of Petrochemical Processes of ANAS.

E.H. Mammadbayli – doctor of chemical sciences chief researcher, head. laboratories Institute of petrochemical processes of ANAS.

Шафкат Рафкатович Ялчикаев¹, Розалия Мансуровна Юсупова²

¹Башкирский государственный педагогический университет, Уфа, Россия, shaf100kat@mail.ru

²Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, Уфа, Россия, yu.rose@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6479-8136>

Автор, ответственный за переписку: Шафкат Рафкатович Ялчикаев, shaf100kat@mail.ru

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АККРЕЦИОННЫХ ДИСКОВ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧЕРНЫХ ДЫР

Аннотация. В работе исследованы кинематические и излучательные характеристики математической модели аккреционного диска образованного вокруг черной дыры Фролова, характеризующейся зарядом и масштабным параметром. С помощью численных методов получены ограничения на заряд при различных значениях масштабного параметра.

Ключевые слова: математическое моделирование, модель аккреционного диска, модель черной дыры, заряд черных дыр

Shafkat R.Yalchikaev¹, Rosaliya M. Yusupova²

¹Bashkir State Pedagogical University n.a. M. Akmulla, Akmulla University, Ufa, Russia, shaf100kat@mail.ru

²Institute of Molecule and Crystal Physics UFRC RAS, Ufa, Russia, yu.rose@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6479-8136>

Corresponding author: Shafkat R.Yalchikaev, shaf100kat@mail.ru

MATHEMATICAL MODELING OF ACCRETION DISKS OF CHARGED BLACK HOLES

Abstract. The kinematic and radiative characteristics of a mathematical model of an accretion disk formed around a Frolov black hole characterized by a charge and a scale parameter are investigated. Numerical methods are used to obtain limits on the charge at different values of the scale parameter.

Keywords: mathematical modeling, accretion disk model, black hole model, black hole charge

Введение. Считается, что астрофизические черные дыры окружены светящимся аккреционным диском, который является необходимым компонентом для изображения черной дыры. Коллаборация «Телескопа горизонта событий» впервые опубликовала радиоинтерферометрические наблюдения сверхмассивных черных дыр с аккреционными дисками в центрах галактик М 87* [1] и Млечный Путь [2]. Следовательно, для исследования черных дыр необходимо, чтобы они имели аккреционный диск.

На сегодняшний день существует обширное количество математических моделей описывающих аккреционные диски образованные вокруг компактных астрофизических объектов [3-8]. Однако не все модели хорошо коррелируются с наблюдениями [9]. На сегодняшний день наиболее изученной является модель Новикова и Торна, разработанная совместно с Пейджем, Шакурой и Сюняевым [3-6].

В этой работе будут исследованы кинематические и излучательные характеристики математической модели тонкого аккреционного диска образованного вокруг заряженной черной дыры Фролова [10]. Решение черной дыры Фролова описывается зарядом и критическим масштабным параметром, ограничивающем кривизну.

Модель аккреционного диска Новикова и Торна. Далее в работе рассматривается модель аккреционного диска предложенная И.Д. Новиковым и К.С. Торном в 1974 году [3]. Представленная модель учитывает релятивистские эффекты и согласуется с наблюдениями [9].

Геометрия пространства-времени позволяет определить физические свойства и излучательные характеристики частиц, движущихся по круговым орбитам вокруг компактных тел. Метрика статичной и сферически-симметричной геометрии имеет вид:

$$ds^2 = -g_{tt}dt^2 + g_{rr}dr^2 + g_{\theta\theta}d\theta^2 + g_{\phi\phi}d\phi^2. \quad (1)$$

где ds^2 – квадрат четырёхмерного интервала и g_{tt} , g_{rr} , $g_{\theta\theta}$ и $g_{\phi\phi}$ – метрические функции, описывающие геометрию пространства-времени.

При исследовании параметров аккреционного диска нужно принять, что в экваториальном приближении метрические функции g_{tt} , g_{rr} , $g_{\theta\theta}$, $g_{\phi\phi}$ зависят только от радиальной координаты r , т.е. $|\theta - \pi/2| \ll 1$.

Геодезические уравнения для частиц, движущихся по круговым орбитам, вокруг черной дыры имеют вид:

$$g_{tt}^2 \left(\frac{dt}{d\tau}\right)^2 = \tilde{E}^2, \quad (2)$$

$$g_{\phi\phi}^2 \left(\frac{d\phi}{d\tau}\right)^2 = \tilde{L}^2, \quad (3)$$

$$(g_{tt}g_{rr})^2 \left(\frac{dr}{d\tau}\right)^2 + V_{\text{eff}}^2 = \tilde{E}^2, \quad (4)$$

где \tilde{E} – удельная энергия, \tilde{L} – удельный угловой момент и V_{eff} – эффективный потенциал частиц. Эффективный потенциал частиц из уравнения (4) может быть представлен в виде

$$V_{\text{eff}} = g_{tt} \left(1 + \frac{\tilde{L}^2}{r^2}\right). \quad (5)$$

В экваториальной плоскости для круговых орбит должны выполняться следующие равенства: $V_{\text{eff}} = 0$ и $V_{\text{eff},r} = 0$, где запятая в нижнем индексе означает производную относительно радиальной координаты r . Основываясь на этих условиях можно определить важные кинематические параметры:

$$\tilde{E} = -\frac{g_{tt}}{\sqrt{-g_{tt} - g_{\phi\phi}\Omega^2}}, \quad (6)$$

$$\tilde{L} = -\frac{g_{\phi\phi}\Omega}{\sqrt{-g_{tt} - g_{\phi\phi}\Omega^2}}, \quad (7)$$

$$\Omega = \frac{d\phi}{dt} = \sqrt{\frac{-g_{tt,r}}{g_{\phi\phi,r}}}. \quad (8)$$

Наименьшая стабильная орбита r_{ms} вокруг центрального массивного объекта определяется из условия $V_{\text{eff},rr} = 0$, которое можно представить в следующем виде:

$$\tilde{E}^2 g_{\phi\phi,rr} + \tilde{L}^2 g_{tt,rr} + (g_{tt}g_{\phi\phi})_{,rr} = 0. \quad (9)$$

В модели Новикова и Торна вертикальный размер тонкого аккреционного диска намного меньше его горизонтальных размеров, причем вертикальный размер отсчитывается по оси Z в цилиндрической системе координат. То есть, точно так же как и в стандартной модели диска, высота диска H , равная половине толщины диска, намного меньше характеристического радиуса диска R , т.е. $R \ll H$. Необходимо предположить, что тонкий диск находится в состоянии гидродинамического равновесия, то есть давление и вертикальным градиентом энтропии можно пренебречь. Охлаждение за счет излучения над поверхностью диска не дает возможности накапливаться теплу, которое возникает при динамическом трении. Именно это состояние равновесия и приводит к образованию диска, то есть стабилизации его вертикального размера.

В моделях стационарных аккреционных дисков, темп аккреции \dot{M}_0 считается постоянной величиной, то есть не меняется со временем. Все физические параметры,

описывающие движение частицы вещества в орбите усредняются по времени, например Δt за весь период орбит, по азимутальному углу $\Delta t = 2\pi$, и по высоте H [3].

Поток энергии $F(r)$, излучаемый с поверхности аккреционного диска, может быть выражен через удельную энергию, угловой момент и угловую скорость компактного объекта:

$$F(r) = -\frac{\dot{M}_0}{4\pi\sqrt{-g}} \frac{\Omega_r}{(\tilde{E} - \Omega\tilde{L})^2} \int_{r_{\text{ms}}}^r (\tilde{E} - \Omega\tilde{L})\tilde{L}_{,r} dr. \quad (10)$$

Температура в модели Пейджа и Торна определяется точно так же как и модели Шакуры и Сюняева, то есть тонкий диск нужно рассмотреть как идеальное черное тело:

$$F(r) = \sigma T^4(r), \quad (11)$$

где σ – постоянная Стефана-Больцмана. Далее в работе будет применена модель аккреционного диска Новикова и Торна к черной дыре Фролова.

Математическое моделирование аккреционного диска черной дыры Фролова.

Большинство решений общей теории относительности и модифицированных теорий гравитации являются нерегулярными в центре объекта, т.е. при $r = 0$. К решениям с сингулярностью в центре можно отнести и классическое решение Шварцшильда. Первое несингулярное решение для черной дыры впервые было выведено Бардином [11]. Позднее, был описан класс несингулярных черных дыр, названный в честь первооткрывателя. К таким решениям можно отнести черные дыры Хэйварда [12], Айон-Беато-Гарсия [13] и Фролова [10]. Наибольший интерес для исследований представляет черная дыра Фролова, которая удовлетворяет условиям предельной кривизны и самосогласованного испарения черной дыры.

Метрика черной дыры Фролова задается в виде:

$$ds^2 = -F(r)dt^2 + F(r)^{-1}dr^2 + r^2(d\theta^2 + \sin^2\theta d\phi^2), \quad (12)$$

где $F(r) = 1 - (2Mr - Q^2)r^2/\{r^4 + (2Mr - Q^2)\ell^2\}$, M и Q – масса и заряд черной дыры, ℓ – критический масштабный параметр, ограничивающий кривизну. Из (12) следует, что при $\ell = 0$ метрика (12) описывает черную дыру Рейснера-Нордстрема и при $\ell = Q = 0$ метрика (12) описывает черную дыру Шварцшильда.

Далее в работе рассматривается математическая модель аккреционного диска образовавшегося вокруг черной дыры Фролова, описываемой метрикой (12), и находящегося в термодинамическом равновесии. Для начала необходимо рассчитать кинематические свойства данной модели, к которым относятся такие свойства как угловая скорость Ω , удельная энергия \tilde{E} , удельный угловой момент \tilde{L} , эффективный потенциал V_{eff} и радиус наименьшей стабильной орбиты диска r_{ms} . Подставив уравнение (12) в уравнения (5)-(8) получим

$$V_{\text{eff}} = -\left[1 - \frac{(2Mr - Q^2)r^2}{\{r^4 + (2Mr - Q^2)\ell^2\}}\right] \left(1 + \frac{\tilde{L}^2}{r^2}\right). \quad (13)$$

$$\tilde{E} = \frac{r^4 - 2Mr^3 + 2Mr\ell^2 + Q^2(r^2 + \ell^2)}{\sqrt{r^6\{2Q^2 + r(r - 3M)\} + 2r^3\{Q^2r + M(Q^2 + 2r^2)\}\ell^2 + (Q^2 + 2Mr)^2\ell^4}}, \quad (14)$$

$$\tilde{L} = \frac{r^2\sqrt{Q^4\ell^2 + Mr^2(r^3 - 4M\ell^2) - Q^2(r^4 + 2Mr\ell^2)}}{\sqrt{r^6\{2Q^2 + r(r - 3M)\} + 2r^3\{Q^2r + M(Q^2 + 2r^2)\}\ell^2 + (Q^2 + 2Mr)^2\ell^4}}, \quad (15)$$

$$\Omega = \frac{\sqrt{Q^4\ell^2 + Mr^2(r^3 - 4M\ell^2) - Q^2(r^4 + 2Mr\ell^2)}}{r^4 + Q^2\ell^2 + 2Mr\ell^2}. \quad (16)$$

Из уравнений (13)-(16) видно, что все кинематические параметры зависят от массы, заряда, критического масштабного параметра и радиальной координаты. Подставив уравнения (12), (14)-(15) в уравнение (9) получим уравнение вида

$$A(r_{\text{ms}}, M, Q) + B(r_{\text{ms}}, M, Q)\ell^2 - C(r_{\text{ms}}, M, Q)\ell^4 = 0, \quad (17)$$

где

$$\begin{aligned} A(r_{\text{ms}}, M, Q) &= 2Mr_{\text{ms}}^{10}(r_{\text{ms}} - 6M) + 2Q^2r_{\text{ms}}^8(Mr_{\text{ms}} - 4Q^2), \\ B(r_{\text{ms}}, M, Q) &= 2Mr_{\text{ms}}^6\{22Mr_{\text{ms}}^2 + 3Q^2(r_{\text{ms}} - 4M)\} + 4Q^4r_{\text{ms}}^5(M - 6r_{\text{ms}}), \\ C(r_{\text{ms}}, M, Q) &= 8M^2r_{\text{ms}}^4(8Mr_{\text{ms}} + 9Q^2) + 4Q^4r_{\text{ms}}^2(3Mr_{\text{ms}} - 2Q^2). \end{aligned}$$

Уравнение (17) является уравнением 10-го порядка относительно r_{ms} и не имеет аналитических решений. Решать это уравнение будем численными методами, а именно поочередной подстановкой параметров ℓ и Q .

Таблица 1.

Зависимость радиуса наименьшей стабильной орбиты r_{ms} от параметров ℓ и Q .

$\ell = 0.1M$		$\ell = 0.5M$		$\ell = 0.9M$	
Q	r_{ms}	Q	r_{ms}	Q	r_{ms}
0	5.994M	0	5.838M	0	5.391M
0.3M	5.856M	0.3M	5.689M	0.3M	5.188M
0.5M	5.599M	0.5M	5.404M	0.5M	4.762M
0.7M	5.175M	0.7M	4.916M	0.676M	3.556M
0.9M	4.498M	0.9M	4.016M	> 0.676M	Нет реальных корней
1.1M	2.994M	0.972M	3.011M		
1.112M	2.534M		Нет реальных корней		
> 1.112M	Нет реальных корней	> 0.972M	Нет реальных корней		

Численные значения r_{ms} в Таблице 1 показывают, что с увеличением заряда радиус наименьшей стабильной орбиты уменьшается при любых значениях параметра ℓ . Однако при разных значениях параметра ℓ получены ограничения на заряд черной дыры: при $\ell = 0.1M$ – заряд Q не может превышать значение в 1.112M, при $\ell = 0.5M$ – $Q < 0.972M$, при $\ell = 0.9M$ – $Q < 0.676M$. Таким образом, для исследования излучательных свойств черной дыры Фролова будут использоваться эти ограничения.

Для исследования излучательных свойств черной дыры Фролова необходимо решить интеграл в уравнении (10). В случае черной дыры Фролова интеграл не может быть решен аналитически. Следовательно для нахождения потока аккреции $F(r)$ будут использованы численные методы с использованием квадратурных формул Гаусса. В качестве центрального массивного объекта рассматривается черная дыра Лебедь X-1 с массой $14.8M_{\odot}$.

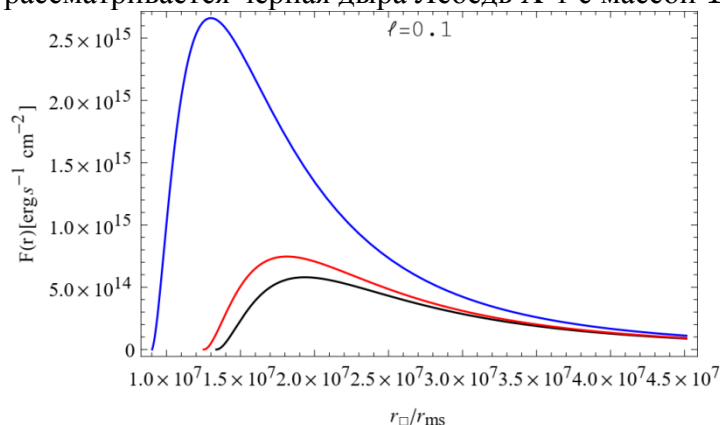


Рис.1. Зависимость плотности потока излучения аккреционного диска от радиальной координаты r при $\ell = 0.1M$ для различных значений параметра Q ($0.1M$ – черная линия, $0.5M$ – красная линия, M – синяя линия).

На Рис. 1 представлена зависимость потока аккреции черной дыры Фролова при $\ell = 0.1M$ при различных значениях заряда ($Q = 0.1M$ – черная линия, $Q = 0.5M$ – красная линия, $Q = M$ – синяя линия). Поток аккреции построен начиная с радиуса наименьшей стабильной орбиты и до некоторого произвольного радиуса, где влияние заряда не просматривается. Исходя из Рис. 1 можно сказать, что с увеличением заряда, увеличивается и поток аккреции. Отметим, что наибольшее влияние заряда прослеживается около радиуса наименьшей стабильной орбиты. Следовательно, чем больше заряд черной дыры тем диск будет ярче и горячее.

Выводы. В работе исследованы кинематические и излучательные характеристики математической модели тонкого аккреционного диска образованного вокруг заряженной черной дыры Фролова. Для полноценного исследования решались две задачи: 1) вычисление радиуса наименьшей стабильной орбиты и 2) исследование потока аккреции. Обе задачи были решены с помощью математического моделирования и численных методов.

С помощью численных методов решений уравнений были найдены численные оценки радиуса наименьшей стабильной орбиты аккреционного диска. Результаты показывают, что с увеличением заряда радиус наименьшей стабильной орбиты уменьшается. С другой стороны мы получили численные ограничения заряда при различных значениях масштабного параметра.

Для нахождения потока аккреции $F(r)$ были использованы численные методы с использованием квадратурных формул Гаусса. В качестве центрального массивного объекта рассматривается черная дыра Лебедь X-1 с массой $14.8M_{\odot}$. Численные оценки показали, что наибольшее влияние заряда прослеживается вблизи радиуса наименьшей стабильной орбиты. Наши результаты хорошо коррелируются с другими работами, связанными с зарядом черных дыр [14-15].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Akiyama, K. et al. The Event Horizon Telescope Collaboration // The Astrophysical Journal Letters. – 2019. – Vol. 875(1). – pp. L1.
2. Akiyama, K. et al. The Event Horizon Telescope Collaboration // The Astrophysical Journal Letters. – 2022. – Vol. 930(2). – pp. L12.
3. Novikov I.D., Thorne K.S. Astrophysics of Black Holes, in Black Holes / eds. C. DeWitt and B. DeWitt / 1973. – pp. 343-450.
4. Page D.N., Thorne K.S., Disk Accretion onto a Black Hole. I. Time-Averaged Structure of Accretion Disk // Astrophysical Journal. – 1974. – Vol. 191. – pp. 499-506.
5. Shakura N.I., Sunyaev R.A. Black holes in Binary Systems. Observational Appearance // Astronomy & Astrophysics. – 1973. – Vol. 24. – pp. 33.
6. Thorne K.S. Disc accretion onto a black hole. II. Evolution of the hole // The Astrophysical Journal. – 1974. – Vol. 191. – pp. 507-519.
7. Bondi H. On Spherically Symmetrical Accretion // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 1952. – Vol. 112 (2). – pp. 195-204.
8. Michel F.C. Accretion of matter by condensed objects // Astrophysics and Space Science. – 1972. – Vol. 15. – pp. 153-160.
9. Floyd D. J. E., Bate N. F., Webster R. L. The accretion disc in the quasar SDSS J0924+0219 // Monthly Notices of the Royal Astronomical Society. – 2009. – Vol. 398 (1). – pp. 233–239.
10. Frolov V.P. Notes on nonsingular models of black holes // Physical Review D. – 2016. – Vol. 94. – pp. 104056
11. Bardeen J. 5th International Conference on Gravitation and the theory of relativity: Tbilisi, USSR, December 9-13. – 1968. – p. 174: (in Proceedings).
12. Hayward S.N. Formation and Evaporation of Nonsingular Black Holes // Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96. – pp. 031103.
13. Ayón-Beato E., García A. Regular Black Hole in General Relativity Coupled to Nonlinear Electrodynamics // Physical Review Letters. – 1998. – Vol. 80. – pp. 5056.
14. Karimov R.Kh., Izmailov R.N., Nandi K.K. Accretion disc around the rotating Damour-Solodukhin wormhole // The European Physical Journal C. – 2019. – Vol. 79. – pp. 952.
15. Accretion disks around the Gibbons–Maeda–Garfinkle–Horowitz–Strominger charged black holes / Karimov R.Kh., Izmailov R.N., Bhattacharya A., Nandi K.K. // The European Physical Journal C. – 2018. – Vol. 78. – pp. 788.

Информация об авторах

Ш.Р. Ялчикаев – аспирант.

Р.М. Юсупова – аспирант, младший научный сотрудник.

Information about the authors

Sh. R. Yalchikaev – postgraduate student.

R.M. Yusupova – postgraduate student, junior researcher.

**Наркас Байрасовна Гибадуллина¹, Екатерина Олеговна Новикова²,
Альфия Ильсуровна Фазлутдинова³, Лилия Мунировна Сафиуллина⁴**

^{1,2,3,4}Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы Уфа,
Россия

¹narkas.gibadullina2013@mail.ru

²rina199846@gmail.com

³alfi05@mail.ru

⁴safliya@mail.ru

Автор, ответственный за переписку: Гибадуллина Наркас Байрасовна,
narkas.gibadullina2013@mail.ru

ОРГАНИЗАЦИЯ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ ШКОЛЬНИКОВ И СТУДЕНТОВ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ТЕСТ-СИСТЕМЫ В ЦЕЛЯХ МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Аннотация. В данной статье представлены методы биотестирования с использованием семян *Lepidium sativum* и *Daphnia magna*, применяемые в научно-исследовательских работах при изучении курса биологии и экологии, факультативных занятий, лабораторных работ, в системе дополнительного образования учащихся. Рассмотрены методы биотестирования с помощью *Chlorella vulgaris*, которые могут использовать как в современных оснащенных лабораториях, так и в школах сельской местности.

Ключевые слова. Научно-исследовательская работа, биология, экология, биотестирование, тест-объект, кресс-салат, хлорелла, дафния, почва, ТЭЦ

Narkas B. Gibadullina¹, Ekaterina O. Novikova², Al`fiya I. Fazlutdinova³, Liliya M. Safiullina⁴

^{1,2,3,4}Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla Ufa, Russia

¹narkas.gibadullina2013@mail.ru

²rina199846@gmail.com

³alfi05@mail.ru

⁴safliya@mail.ru

Corresponding author: Narkas B. Gibadullina, narkas.gibadullina2013@mail.ru

ORGANIZATION OF SCIENTIFIC RESEARCH WORK OF SCHOOLCHILDREN AND STUDENTS BY THE METHOD OF BIOTESTING USING A MULTICOMPONENT TEST SYSTEM FOR ENVIRONMENTAL MONITORING

Abstract. This article presents the methods of biotesting using seeds of *Lepidium sativum* and *Daphnia magna*, used in research work in the study of biology and ecology, elective classes, laboratory work, in the system of additional education of students. Methods of biotesting using *Chlorella vulgaris*, which can be used both in modern equipped laboratories and in rural schools, are considered.

Keywords: Research work, biology, ecology, biotesting, test object, watercress, chlorella, daphnia, soil, CHP.

Введение. На современном этапе большое внимание уделяется внедрению исследовательских методов обучения в образовательный процесс. Первоначальные навыки исследовательской работы школьники получают на уроках, выполняя лабораторные и практические работы, на экскурсиях в природу, летних полевых практикумах. Но, как показывает опыт, для проведения глубоких и серьезных исследований в природе этого недостаточно. На первом занятии необходимо показать значение исследовательских умений и навыков для дальнейшего обучения, создать условия для мотивации к самообразованию и саморазвитию личности. Для исследовательских работ характерно использование научной методики, собственного экспериментального материала. В работах содержатся обязательные элементы научного исследования: постановка цели, формулирование задач, определение объекта и предмета исследования, выдвижение гипотезы, выбор методов сбора и обработки фактического материала, проведение наблюдений, опытов, экспериментов, анализ и обсуждение полученного материала, выводы (ответы на поставленные вопросы), презентация полученных результатов. Главная особенность исследовательских работ: получение новых, заранее неизвестных результатов [4, с. 39].

Методы биотестирования находят широкое применение в разных областях науки, связанных с проблемами охраны и рационального использования природных ресурсов.

Биотестирование грунта проводят с целью определения содержания токсичности взятых образцов. Это процедура мониторинга состояния почвы, воды и других составляющих экосистемы востребована для различных отраслей народного хозяйства. Методика биотестирования почвы выполняется для определённой культуры организмов в лабораторном эксперименте методом моделирования ситуации, происходящей в реальной экосистеме [3, с. 106].

Основная сложность биотестирования почвы заключается в том, что токсичные отходы многообразны и нестабильны. Сегодня число только известных соединений, загрязняющих среду, превысило миллион позиций, при этом ежегодно это количество возрастает примерно на 250000 наименований. В природной среде эти вещества взаимодействуют друг с другом, образуя новые комплексы, токсичность которых может быть выше исходных компонентов – загрязнителей.

Методы биотестирования почвы сегодня являются единственным типом анализа, который позволяет определить уровень загрязнения экосистемы. Исследование проводится с помощью групп тестовых организмов, призванных обеспечить следующие параметры:

- скорость и экономическую целесообразность исследования;
- воспроизводимость;
- высокую чувствительность тестовых организмов к небольшим дозам токсических соединений;
- достоверную экстраполяцию. Данные смоделированного в лаборатории процесса должны быть легко перенесены в реальную экосистему.

Биотестирование почвы с помощью тестовых организмов позволяет игнорировать детальный состав поллютантов и их комбинаций в экосистеме, и при этом дать достоверную оценку степени токсичности. Заключение о потенциальной опасности распространяется как на группу загрязняющих веществ, так и на продукты их метаболизма.

В качестве тестовых объектов могут быть взяты бактерии, простейшие водоросли, культуры дрожжей, пиявки и др., а также отдельные органы или клетки. В ходе анализа фиксируются морфологические нарушения, отмечается время гибели организмов, отклонения в поведении, перемена в двигательной активности и другие функциональные изменения. По совокупности результатов определяется уровень токсичности исследуемого образца.

Разработанные методы биотестирования с использованием многокомпонентной тест-системы в целях мониторинга окружающей среды могут быть успешно применены для организации научно-исследовательской работы школьников (при изучении курса биологии и экологии, факультативных занятий, лабораторных работ, в системе дополнительного

образования учащихся). Данные методики можно использовать при оценке токсичности снежного и почвенного покровов, атмосферного воздуха, химических препаратов [2, с. 234].

Цель: апробировать метод биотестирования с использованием многокомпонентной тест-системы в целях мониторинга окружающей среды для организации НИР школьников и студентов при изучении курса биологии и экологии.

Для достижения поставленной цели были выполнены следующие **задачи**:

1. Разработать методику биотестирования с использованием многокомпонентной тест-системы для проведения научно-исследовательской работы школьников и студентов, в системе дополнительного образования учащихся.

2. Провести биотестирование почвенных и снежных образцов, взятых с территории Затонской ТЭЦ.

3. Сделать выводы по результатам биотестирования.

Методика. Первым этапом является отбор почв и снега. Пробы почв и снега отбирали на однотипно загрязненных участках со всех сторон света на разном удалении (нулевая точка, 1 км и 4 км) от ТЭЦ. Ниже приведен список мест отбора проб почв и снега и обозначения (табл. 1)

Таблица 1

Места отбора проб почвы и снега

№ пробы	Место отбора
С0	Нулевая точка, вблизи ТЭЦ
С1	1 км севернее от ТЭЦ, начало д. Вавилово
С4	4 км севернее от ТЭЦ, конец с. Михайловка
Ю0	Нулевая точка, вблизи ТЭЦ
Ю1	1 км южнее от ТЭЦ, начало с. Миловка
Ю4	4 км южнее от ТЭЦ, конец с. Миловка
З0	Нулевая точка, вблизи ТЭЦ
З1	1 км западнее от ТЭЦ, начало с. Дмитриевка
З4	4 км западнее от ТЭЦ, конец с. Дмитриевка
В0	Нулевая точка, вблизи ТЭЦ
В1	1 км восточнее от ТЭЦ, начало мкр. Затон
В4	4 км восточнее от ТЭЦ, конец мкр. Затон

На втором этапе была приготовлена почвенная вытяжка: 10 г почвы интенсивно размешивали стеклянной палочкой с 30 мл дистиллированной воды. Полученную суспензию оставляли на 1 час. После чего, суспензию отфильтровывали в чистые склянки через складчатый фильтр. Отфильтрованные прозрачные почвенные вытяжки разливали в стерильные пробирки и закрывали пробками. Каждую пробирку пронумеровывали в соответствии с номером почвенной и снежной пробы. В качестве контроля использовали водопроводную воду.

Третий этап — биотестирование с использованием многокомпонентной тест-системы.

По результатам исследования определяют индекс токсичности оцениваемого фактора (ИТФ) по отношению к каждому тест-объекту.

Для проведения биотестирования нами были выбраны такие объекты, как семена кресс-салата (*Lepidium sativum* L.), одноклеточная зеленая водоросль хлорелла (*Chlorella vulgaris*) и дафния (*Daphnia magna*).

Биотестирование с использованием *Lepidium sativum* L. При проведении исследования было взято по 50 штук семян растения кресс-салат, сорт «Дукат». В чашки Петри с двумя слоями фильтровальной бумаги посеяли семена кресс-салата, после чего увлажняли 5 мл исследуемой водой, затем закрывали крышкой. На 5 сутки все чашки были дополнительно увлажнены 2 мл жидкости, т.к. происходило испарение. Эксперимент

проводили в трех повторностях. Результатом считалась длина прорастания корня и побега, которые снимались на 7 сутки. Данные были занесены в таблицы с 2 по 5.

Биотестирование с использованием Daphnia magna. Для проведения эксперимента дафнии были взяты из Центра лабораторного анализа и технических измерений Республики Башкортостан.

Исследуемую воду разливают в заранее подготовленную посуду, затем при помощи стеклянной трубки внутренним диаметром 5-7 мм помещают молодых особей, в количестве 10 штук. Продолжительность биотестирования составляет 72 часа. Во время исследования дафний не кормят. Итогом биотестирования является количество выживших особей в исследуемой воде. Результаты были занесены в таблицу 6.

Биотестирование с использованием Chlorella vulgaris. Для приготовления вытяжки хлореллы необходимо приготовить в плоскодонной колбе 1 л питательной среды Болда. Ее приготовление начинается с подготовки маточных растворов макро- и микроэлементов.

Растворы макроэлементов (по 400 мл каждый):

- 1) NaNO_3 – 10 г
- 2) KH_2PO_4 – 7,0 г
- 3) K_2HPO_4 – 3,0 г
- 4) $\text{MgSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 3,0 г
- 5) $\text{CaCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ – 1,0 г
- 6) NaCl – 1,0 г

Растворы микроэлементов (по 1 л каждый):

- 1) EDTA – 50,0 г; KOH – 31,0 г
- 2) $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 4,98 г (999 мл H_2O и 1 мл концентрированной H_2SO_4)
- 3) H_3BO_3 – 11,42 г
- 4) $\text{ZnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ – 8,82 г; $\text{MnCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ – 1,44 г; MoO_3 – 0,71 г; $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 1,57 г; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,49 г (999 мл H_2O и 1 мл концентрированной H_2SO_4).

Для приготовления питательной среды к 940 мл дистиллированной воды добавили по 10 мл каждого из шести растворов макро- и по 1 мл каждого из четырех растворов микроэлементов [1].

Стерильную колбу со средой простерилизовали в автоклаве при температуре 120 °C в течение 20 мин. В предварительно остуженную после стерилизации питательную среду добавили 15 мл культуральной жидкости *Chlorella vulgaris*. Культуру водорослей проращивали в течение 7 дней.

В пробирки разлили по 5 мл исследуемой воды и 1 мл вытяжки хлореллы. В качестве контроля использовали водопроводную воду. Далее пробирки с опытными и контрольными растворами были закрыты ватными пробками и помещены в штатив на выдержку, на срок 14 дней.

1 метод: в последний день инкубации был произведен визуальный сравнительный анализ прироста биомассы. Результаты были занесены в таблицу 7.

2 метод: готовые растворы измерялись на фотоэлектрическом фотометре, при длине волны 615 нм. Фотометр предназначен для измерения в отдельных участках диапазона длин волн 315-980 нм, он позволяет производить измерения коэффициентов пропускания рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в проходящем свете, а также активности раствора. В последний день инкубации также были получены показатели оптической плотности растворов.

Для определения влияния фактора токсичности, нашли средние значения и ошибку средней длины корня и побега проростков в каждой пробе.

Результаты. В ходе исследования было выявлено, что самая низкая всхожесть семян была отмечена в пробе Ю1, а самая высокая – наблюдалась в образцах Ю4, 30 и В1 (табл. 2) У проростков семян кресс-салата, выращенных на почвенных вытяжках, отобранных в точке 30 отмечалось увеличение длины корневой системы по сравнению с контролем и остальными пробами почв.

Таблица 2

Результаты измерений по пробам почвы

Пробы почвы	Всхожесть	Среднее значение	
		П	К
1	2	3	4

Продолжение табл. 2

1	2	3	4
Контроль	94	30±1,20	49±3,93
С0	92	37±0,33	70±5,17
С1	94	36±1,20	75±6,43
С4	94	38±1,20	67±2,85
Ю0	94	36±1,33	74±7,21
Ю1	81	35±1,00	73±6,33
Ю4	95	37±1,53	73±3,53
30	95	38±1,76	88±1,53
31	94	35±1,86	79±8,19
34	90	36±3,18	77±1,45
В0	93	33±1,15	81±8,57
В1	95	35±0,67	85±8,95
В4	91	40±5,04	85±1,76

Примечание: П – длина побега, мм; К – длина корня, мм.

По шкале токсичности было выявлено к какому классу относятся пробы почв (табл. 3).

Таблица 3

ИТФ по всхожести и длине корня и побега

Пробы почвы	ИТФ		
	П	К	Всхожесть
Контроль	*	*	*
С0	1,26	1,41	0,98
С1	1,20	1,52	1
С4	1,27	1,35	1
Ю0	1,22	1,50	1
Ю1	1,18	1,47	0,86
Ю4	1,25	1,49	1,01
30	1,29	1,78	1,01
31	1,17	1,60	1
34	1,22	1,55	0,96
В0	1,11	1,65	0,99
В1	1,17	1,73	1,01
В4	1,36	1,72	0,97

Примечание: П – длина побега, мм; К – длина корня, мм. Цветом обозначена шкала токсичности.

Стимуляция	Норма	Низкая токсичность
------------	-------	--------------------

ИТФ длины побега и корня кресс-салата показал, что пробы почв относятся к VI классу (стимуляция), т.е. фактор оказывает стимулирующее воздействие на тест-объект, величина тест-функции в опыте превышает контрольные значения. ИТФ по всхожести – V класс (норма), фактор не оказывает существенного влияния на развитие тест-объекта, величина тест-функции находится на уровне контроля, кроме пробы Ю1, которая соответствует IV классу (низкая токсичность), происходит снижение величины тест-функции в опыте по сравнению с контролем.

Для сравнения с образцами почвенной вытяжки были взяты пробы снега на тех же участках.

В ходе исследования было выявлено, что самая низкая всхожесть семян была отмечена в пробе В0, а самая высокая – наблюдалась в образцах Ю4. У проростков семян кресс-салата, выращенных на снежных образцах, отобранных в точке 30 отмечалось увеличение длины корневой системы по сравнению с контролем и остальными пробами почв (табл. 4).

Таблица 4

Результаты измерений по пробам снега

Пробы снега	Всхожесть	Среднее значение	
		П	К
Контроль	94	30±1,20	49±3,93
С0	89	35±1,53	70±5,03
С1	90	35±2,03	66±6,57
С4	90	33±1,15	63±2,73
Ю0	87	30±2,73	53±8,37
Ю1	93	35±0,58	66±4,33
Ю4	95	34±0,33	55±12,53
30	94	37±0,33	78±3,21
31	93	33±0,33	66±3,48
34	91	34±0,33	61±1,45
В0	82	27±0,58	40±5,55
В1	92	34±0,88	70±1,53
В4	93	32±0,88	70±6,89

Примечание: П – длина побега, мм; К – длина корня, мм.

По шкале токсичности было выявлено к какому классу относятся пробы почв (табл. 5).

Таблица 5

ИТФ по всхожести и по длине корня и побега

Пробы почвы	ИТФ		
	П	К	Всхожесть
Контроль	*	*	*
С0	1,18	1,42	0,95
С1	1,18	1,34	0,96
С4	1,11	1,28	0,96

Ю0	1,01	1,07	0,93
Ю1	1,18	1,34	0,99
Ю4	1,15	1,11	1,01
30	1,25	1,58	1,00
31	1,11	1,34	0,99
34	1,15	1,24	0,97
В0	0,91	0,81	0,87
В1	1,15	1,42	0,98
В4	1,08	1,42	0,99

Примечание: П – длина побега, мм; К – длина корня, мм. Цветом обозначена шкала токсичности

Стимуляция	Норма	Низкая токсичность
------------	-------	--------------------

ИТФ по всхожести – V класс (норма), фактор не оказывает существенного влияния на развитие тест-объекта, величина тест-функции находится на уровне контроля, кроме пробы В0, которая соответствует IV классу (низкая токсичность), происходит снижение величины тест-функции в опыте по сравнению с контролем. ИТФ длины побега и корня кресс-салата показал, что пробы снега относятся к VI классу (стимуляция), т.е. фактор оказывает стимулирующее воздействие на тест-объект, величина тест-функции в опыте превышает контрольные значения, кроме проб Ю0 (по обоим показателям), В0 и В4 (по длине побега), которые соответствуют V классу (норма) – фактор не оказывает существенного влияния на развитие тест-объекта, величина тест-функции находится на уровне контроля, а проба В0 по длине корня относится к IV классу (низкая токсичность) – снижение величины тест-функции в опыте по сравнению с контролем.

Степень влияния ТЭЦ на почвенный и снежный покров в районе Затонской ТЭЦ определяли по выживаемости дафний в пробах почвенной вытяжки и талого снега (табл. 6).

Таблица 6

Результаты исследований по выживаемости дафний, значения ИТФ										
	Почва			ИТФ	Снег			ИТФ		
	24ч	36ч	72ч		24ч	36ч	72ч	24ч	36ч	72ч
Контроль	10	10	10	*	10	10	10	*	*	*
С0	0	0	0	0	9	8	6	0,9	0,8	0,6
С1	0	0	0	0	8	6	5	0,8	0,6	0,5
С4	0	0	0	0	7	7	6	0,7	0,7	0,6
Ю0	0	0	0	0	8	7	7	0,8	0,7	0,7
Ю1	0	0	0	0	6	4	2	0,6	0,4	0,2
Ю4	0	0	0	0	7	7	6	0,7	0,7	0,6
30	0	0	0	0	9	8	7	0,9	0,8	0,7
31	0	0	0	0	7	6	6	0,7	0,6	0,6
34	0	0	0	0	9	7	7	0,9	0,7	0,7
В0	0	0	0	0	7	4	3	0,7	0,4	0,3
В1	0	0	0	0	8	8	7	0,8	0,8	0,7
В4	0	0	0	0	9	7	6	0,9	0,7	0,6

Примечание: цветом обозначена шкала токсичности

VI класс Стимуляция	V класс Норма	IV класс Низкая токсичность	III класс Средняя токсичность	II класс Высокая токсичность	I класс Сверхвысокая токсичность
------------------------	------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	--

В пробах почвенной вытяжки выявили сверхвысокую токсичность, т.к. через 24ч после пересадки произошло обесцвечивание клеток тест-организма, их полная гибель во всех образцах, что относит к I классу токсичности.

ИТФ проб с талым снегом показал, что в точке Ю1 и В0 высокая токсичность, что соответствует II классу, так как в этих пробах на 36ч и 72ч наблюдалось снижение выживаемости дафний. В остальных точках отмечена средняя и низкая токсичность, т.е. происходит снижение величины тест-функции в опыте по сравнению с контролем.

Выращенную на питательной среде, позднее в исследуемых образцах биомассу *Chlorella vulgaris* использовали для определения токсичности почвенного и снежного покрова в районе Затонской ТЭЦ (табл. 7).

В зависимости от результатов опыта пробам присваивали один из четырех уровней загрязнения:

1. Загрязнение отсутствует: пробы имеют темно-зелёный цвет. Эти признаки характерны для контроля, с которым следует сравнивать опытные образцы.
2. Слабое загрязнение: пробы чуть светлее контроля.
3. Среднее загрязнение: пробы имеют светло-зелёный цвет.
4. Сильное загрязнение: пробы прозрачные или имеют еле заметный зеленый оттенок.

Таблица 7.

Оценка токсичности проб по цвету биомассы *Chlorella vulgaris*

Оценка токсичности проб по цвету биомассы <i>Chlorella vulgaris</i>				
	7 день		14 день	
	Почва сентябрь 2019г	Снег февраль 2020г	Почва сентябрь 2019г	Снег февраль 2020г
Контроль				
С0				
С1				
С4				
Ю0				
Ю1				
Ю4				
З0				
З1				
З4				
В0				
В1				
В4				

Примечание: Цветом обозначена шкала токсичности

Сильное загрязнение	Среднее загрязнение	Слабое загрязнение	Загрязнение отсутствует
------------------------	------------------------	-----------------------	----------------------------

В ходе работы при визуальном сравнении с контрольным образцом, было установлено, что в пробах С0 почвенной вытяжки и Ю4 талого снега загрязнение отсутствует, так как цвет суспензии на 14 день остался таким же как и на 7 день.

В пробах почвы в точке В1 на 7 и 14 дни, в точке 30 в пробах почвы и снега на 7 и 14 дни, в точке 31 талого снега на 14 день отмечено сильное загрязнение, т.к. пробы были прозрачными. На 7 день в пробах почвы Ю0 и В4 и в пробах снега С1 также наблюдали сильное загрязнение, но на 14 день цвет суспензии стал бледнее, где отмечается сильное загрязнение.

Слабое загрязнение установлено в точках почвенного образца С4 на 7 день, С1 на 7 и 14 дни, а в пробах талого снега в точке С0 на 7 день.

В остальных пробах наблюдали среднее загрязнение.

В результате проделанной работы можно сделать следующие **выводы**:

1. Разработана и апробирована методика биотестирования с использованием многокомпонентной тест-системы в целях мониторинга окружающей среды для организации НИР школьников и студентов при изучении курса биологии и экологии, факультативных занятий, лабораторных работ, в системе дополнительного образования учащихся.

2. Были рассмотрены 2 метода биотестирования с помощью *Chlorella vulgaris*, который позволяет провести исследования как в современных оснащенных лабораториях, так и в школах сельской местности.

3. Исследования показали, что самая низкая всхожесть семян была отмечена в пробе почвы Ю1 и в пробе снега В0. Значения ИТФ по всхожести семян кресс-салата относятся к V классу (норма), кроме ранее перечисленных проб, они относятся к IV классу (низкая токсичность).

4. Также в пробах почвы на 24ч была выявлена полная гибель дафний, что по шкале токсичности относится I классу (сверхтоксичность). В пробах снега наблюдалась высокая токсичность на Ю1 и В0, остальные относятся к III и IV классам, что соответствует средней и низкой токсичности.

5. При визуальной оценке токсичности проб почвы и снега по цвету биомассы *Chlorella vulgaris* было зафиксировано сильное загрязнение на 7 и 14 дни в точке 30 в обеих пробах почв, в точке В1 в образце почвы на 7 и 14 дни.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кабиров Р.Р. Альготестирование и альгоиндикация (методические аспекты, практическое использование). – Изд-во Баш. гос. пед. ин-та. Уфа. 1995. –124 с.
2. Кабиров Р.Р., Сагитова А.Р., Суханова Н.В. Разработка и использование многокомпонентной тест-системы для оценки токсичности почвенного покрова городских территорий // Экология. – 1997. – № 6. – С. 408-411.
3. Кабиров Р.Р., Суханова Н.В., Хайбуллина Л.С. Оценка токсичности атмосферного воздуха с помощью микроскопических водорослей // Экология. – 2000. – №3. – С. 231-232.
4. Пономарева И.Н., Соломин В.П., Сидельникова Г.Д. Общая методика обучения биологии: Учебное пособие для студентов пед. вузов. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 272 с.
5. Хазиев Ф.Х., Кабиров Р.Р. Количественные методы почвенноальгологических исследований. – Уфа: БФАН СССР, 1986. – 172 с. Научные междисциплинарные исследования 21
6. Ушаков С.А. Экологическое состояние территории России / С.А. Ушаков, Я.Г. Кац. – М.: Издательский центр «Академия», 2002. – 128 с.

REFERENCES

1. Kabirov R.R. Algotesting and algoindication (methodological aspects, practical use). – Publishing house of Bash. gos. ped. in-ta. Ufa. 1995. -124 p.

2. Kabirov R.R., Sagitova A.R., Sukhanova N.V. Development and use of a multicomponent test system for assessing the toxicity of soil cover of urban areas // Ecology. - 1997. – No. 6. – pp. 408-411.

3. Kabirov R.R., Sukhanova N.V., Khaibullina L.S. Assessment of atmospheric air toxicity using microscopic algae // Ecology. – 2000. – No. 3. – pp. 231-232.

4. Ponomareva I.N., Solomin V.P., Sidelnikova G.D. General methodology of teaching biology: A textbook for students of pedagogical universities. – M.: Publishing Center "Academy", 2003. – 272 p.

5. Khaziev F.H., Kabirov R.R. Quantitative methods of soil-algological research. – Ufa: BFAN USSR, 1986. – 172 p. Scientific interdisciplinary research 21

6. Ushakov S.A. Ecological state of the territory of Russia / S.A. Ushakov, Ya.G. Katz. – M.: Publishing center "Academy", 2002. – 128 p.

Информация об авторах

Н.Б. Гибадуллина – магистрант Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Е.О. Новикова – магистрант Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

А.И. Фазлутдинова – кандидат биологических наук, доцент.

Л.М. Сафиуллина – кандидат биологических наук, доцент.

Information about the authors

N.B. Gibadullina – master's student of bashkir state pedagogical university named after M. Akmulla.

E.O. Novikova – master's student of bashkir state pedagogical university named after m. akmulla.

A.I. Fazlutdinova – candidate of biological science, docent.

L.M. Safiullina – candidate of biological science, docent.

Вклад авторов

Гибадуллина Н.Б. – научное руководство; концепция исследования; развитие методологии; участие в разработке учебных программ и их реализации; написание исходного текста; итоговые выводы.

Новикова Е.О., Фазлутдинова А.И., Сафиуллина Л.М. – участие в разработке учебных программ и их реализации; доработка текста; итоговые выводы.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors

Gibadullina N.B. – scientific management; research concept; methodology development; participation in development of curricula and their implementation; writing the draft; final conclusions.

Novikova E.O., Fazlutdinova A.I., Safiullina L.M. – participation in development of curricula and their implementation; follow-on revision of the text; final conclusions.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Гумерова Оксана Владимировна¹, Калимуллина Гузель Ибрагимовна², Сагитов Салават Талгатович³, Антипина Светлана Викторовна⁴

^{1,2,3} *Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия*

⁴ *Управление по контролю и надзору в сфере образования Республики Башкортостан, Уфа, Россия*

¹ *gumerova_80@mail.ru*

² *g_kalimullina@mail.ru*

³ *office@bspu.ru*

⁴ *gumerova_80@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Оксана Владимировна Гумерова, gumerova_80@mail.ru

РЕГИОНАЛЬНЫЙ МОНИТОРИНГ РИСКОВЫХ ПРОФИЛЕЙ ШКОЛ С НИЗКИМИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ОБУЧАЮЩИХСЯ

Аннотация. В статье представлены результаты анализа рискованных профилей школ с низкими образовательными результатами Республики Башкортостан, выявленных в ходе мониторинга в 2022 году в рамках Федерального проекта «500+». Определены наиболее характерные региональные риски, а также параметры, оказывающие наибольшее влияние на их формирование.

Ключевые слова: школы с низкими образовательными результатами обучающихся, качество образования, мониторинг, рискованный профиль, риски

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания №122062900024-4 от 29.06.22 «Разработка модели повышения качества образования для сельских школ с низкими образовательными результатами».

Gumerova Oksana¹, Kalimullina Guzel², Sagitov Salavat³, Antipina Svetlana⁴

^{1,2,3} *Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

⁴ *Department for Control and Supervision in the Field of education of the Republic of Bashkortostan, Ufa, Russia*

¹ *gumerova_80@mail.ru*

² *g_kalimullina@mail.ru*

³ *office@bspu.ru*

⁴ *gumerova_80@mail.ru*

Corresponding author: Gumerova Oksana, gumerova_80@mail.ru

REGIONAL MONITORING OF RISK PROFILES OF SCHOOLS WITH LOW EDUCATIONAL OUTCOMES OF STUDENTS

Abstract. The article presents the results of the analysis of risk profiles of schools with low educational results of the Republic of Bashkortostan, identified during monitoring in 2022 within the framework of the Federal project "500+". The most characteristic regional risks are identified, as well as the parameters that have the greatest impact on their formation.

Keywords: schools with low educational outcomes of students, quality of education, monitoring, risk profile, risks.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state instruction No. 122062900024-4 dated 29.06.22 "Development of a model for improving the quality of education for rural schools with low educational results".

Необходимость обеспечения высокого качества образования для обучающихся всех категорий выступает важнейшим приоритетом государственной образовательной политики в

Российской Федерации. Одним из аспектов данного направления является работа со школами с низкими образовательными результатами (ШНОР), под которыми понимаются образовательные организации, имеющие риски, безотносительно их детальной характеристики [1]. Работа со ШНОР является необходимым устойчивым образовательным трендом, определяемым динамическими изменениями в системе образования на всех её уровнях, поскольку высокое качество образования проявляется не только в высоких достижениях отдельных образовательных организаций, но и в отсутствии большого разброса в результатах между «слабыми» и «сильными» школами – чем меньше такой разброс, тем в большей степени можно говорить о выравнивании их образовательных возможностей.

Для оказания адресной помощи школам с низкими образовательными результатами в России принят и действует федеральный проект «500+», направленный на выравнивание образовательных возможностей школ. Данный проект подразумевает адресное методическое сопровождение школ для их перехода на эффективный режим работы, первый этап которого предполагает выявление и диагностику факторов риска учебной неуспешности [2]. Диагностика факторов риска осуществляется посредством инструментария, разработанного ФГБУ «ФИОКО» на основе подходов исследований TALIS, PISA, НИКО, «Оценка по модели PISA» и с учетом рекомендаций Организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) к разработке опросников. Данная методика предполагает проведение оценки образовательной организации по 10 факторам риска:

1. низкий уровень оснащения школы;
2. дефицит педагогических кадров;
3. недостаточная предметная и методическая компетентность педагогических работников;
4. риски низкой адаптивности учебного процесса;
5. несформированность внутришкольной системы повышения квалификации;
6. высокая доля обучающихся с рисками учебной неуспешности;
7. высокая доля обучающихся с ОВЗ;
8. низкий уровень преодоления языковых и культурных барьеров;
9. пониженный уровень качества школьной образовательной и воспитательной среды;
10. низкий уровень вовлеченности родителей.

По результатам диагностики выделяют следующие уровни значимости факторов риска к образовательной организации:

- высокая значимость – требуется принятие мер по устранению риска.
- средняя значимость – требуется дополнительная оценка ситуации куратором и самой школой, чтобы убедиться, представляет ли данный риск проблему.
- низкая значимость – возможна дополнительная оценка ситуации куратором.

В 2022 году в проект «500+» по Республике Башкортостан вошли 37 образовательных организаций, из которых 7 школ (19%) расположены в 6 городских округах, а 30 школ (81%) в 29 муниципальных районах региона

Целью данного исследования явилось определение наиболее характерных региональных факторов риска на основании сведений о результатах самодиагностики образовательных организаций и контекстных данных об образовательных организациях, участвующих в проекте «500+» в 2022 году, а также оценка наиболее значимых показателей внутри каждого рискованного фактора для 30 сельских школ Республики Башкортостан с низкими образовательными результатами.

По количеству рисков, обладающих высокой значимостью фактора, 2 школы (6,7%) не имеют в рисковом профиле соответствующих рисков, 8 школ (26,7%) имеют 1 риск высокой значимостью факторов, 4 школы (13,3%) имеют 2 риска, а более половины школ, 16, имеют в рисковом профиле 3 и более рисков с высокой значимостью. На основе представленных данных проведено ранжирование рисков в соответствии с встречаемостью среди образовательных организаций-участников проекта и уровнем значимости фактора.

В первую группу рисков, требующих непосредственного принятия мер по устранению, в сельских школах-участниках проекта, можно отнести один – «низкий уровень оснащения школы». Данный риск выделяется на фоне всех остальных рисков факторов и характерен для 70% образовательных организаций.

Во вторую группу рисков показатели характерности которых колеблются в пределах 30-45%, можно отнести низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров, дефицит педагогических кадров, высокую долю обучающихся с рисками учебной неуспешности и пониженный уровень качества школьной образовательной и воспитательной среды.

В третью группу рисков мы относим те, доля которых находится в пределах от 10 до 20% и здесь можно выделить следующие: несформированность внутришкольной системы повышения квалификации, недостаточная предметная и методическая компетентность педагогических работников.

В четвертой группе, в которой доля рисков значимости факторов не превышает 10% относятся риск низкой адаптивности учебного процесса, низкий уровень вовлеченности родителей, высокая доля обучающихся с ОВЗ.

Анализ рисков по группам сельских ШНОР республики позволяет говорить, что причины рисков первых двух групп в большей степени зависят от внешних причин, мало зависящих от школы, как таковой. Это и вопросы материально-технического оснащения школы, касающиеся в первую очередь учредителя образовательной организации, и общероссийские вопросы дефицита педагогических кадров, со следующими от него производным в виде качества не только образовательного процесса, но и общекультурного развития. Третья и четвертая группа рисков объединяет уже уровень ответственности и компетенций непосредственно самой образовательной организации. При этом если третья группа объединяет вопросы в части качества планирования и организации повышения квалификации педагогов, причем как предметной, так и методической, то четвертая группа рисков связана с индивидуальными особенностями обучающихся.

Общая картина рисков по профилю сельских школ Республики Башкортостан, участников проекта «500+» в 2022 году представлена на рисунке 1.

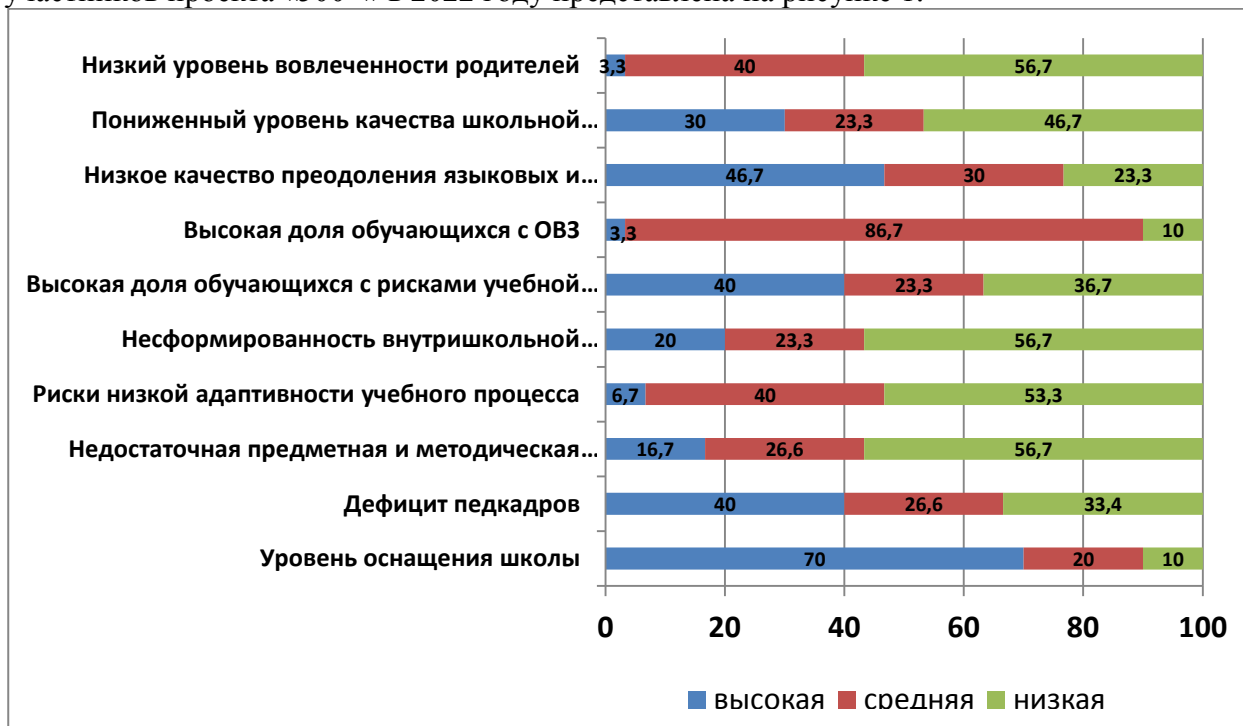


Рисунок 1. Уровень значимости рисков в сельских школах Республики Башкортостан, участников проекта 500+ в 2022 году

Анализ же рисков со средним уровнем значимости фактора, требующих дополнительной оценки непосредственным куратором образовательной организации в проекте «500+», в сельских школах республики прямо противоположен (соответственно месту в ранжире) рискам высокого уровня значимости. Следует отметить, что процентном плане риски среднего уровня имеют минимальный порог 20% (тогда как в высоком уровне были показатели чуть более 3%) и распределились следующим образом:

1. высокая доля обучающихся с ОВЗ - характерен для 86,7% ОО;
2. низкий уровень вовлеченности родителей - 40%;
3. риск низкой адаптивности учебного процесса - 40%;
4. высокая доля обучающихся с рисками учебной неуспешности - 35,2%;
5. низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров - 30%;
6. дефицит педагогических кадров - 26,6 %;
7. недостаточная предметная и методическая компетентность педагогических работников - 23,3%;
8. пониженный уровень качества школьной образовательной и воспитательной среды - 23,3%;
9. несформированность внутришкольной системы повышения квалификации - 23,3%;
10. низкий уровень оснащения школы - 20%.

Анализ же низкого уровня значимости факторов риска сельских школах-участниках проекта, не дает четкой корреляции, как это было отмечено в рисковом факторах высокого и среднего уровня. Отличительной чертой доли рисков на низком уровне стоит отметить то, что наивысший процент рисков составляет чуть более 50% и встречаются сразу три таких показателя, тогда как на предыдущих двух уровнях максимальные показатели были лишь у одного показателя и составляли 80 и более процентов. Ранжир рисков низкого уровня по итогам анализа сельских школ Башкортостана с низкими образовательными результатами выглядит следующим образом:

1. недостаточная предметная и методическая компетентность педагогических работников (56,7 %);
2. несформированность внутришкольной системы повышения квалификации (56,7%);
3. низкий уровень вовлеченности родителей (56,7%);
4. риск низкой адаптивности учебного процесса (53,3%);
5. пониженный уровень качества школьной образовательной и воспитательной среды (46,7%);
6. дефицит педагогических кадров (35%);
7. высокая доля обучающихся с рисками учебной неуспешности (36,7%);
8. низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров (23,3%);
9. высокая доля обучающихся с ОВЗ (10% ОО);
10. низкий уровень оснащения школы (10%).

Отметим, что каждый отдельный риск в рисковом профиле образовательной организации складывается из нескольких параметров. Поэтому для корректной интерпретации рисковом профиля и определения перечня антирисковых мероприятий, необходимо провести анализ вклада каждого параметра в формирование общего значения риска. С этой целью проведена оценка параметров наиболее ярко выраженных региональных рисков в рисковом профиле сельских школ, участников проекта «500+» в 2022 году.

Анализ параметров риска «Низкий уровень оснащения школы». Риск «Низкий уровень оснащения школы» по результатам диагностики общеобразовательных организаций с низкими образовательными результатами относится к самым выраженным рискам с высоким уровнем значимости фактора и встречается с частотой более 70%. К параметрам, характеризующим данный риск, относятся: состояние классов и кабинетов, качество и

наличие учебных материалов, оснащенность цифровым оборудованием, качество интернет-соединения.

Среднее значение каждого параметра у организаций-участниц исследования по риску «Низкий уровень оснащения школы» представлен на рисунке 2. Наличие каждого параметра оценивалось по 100-бальной шкале. Согласно результатам опроса респондентов, лучше всего оценивается состояние классов и учебных кабинетов (среднее значение 75 баллов). Средние значения всех остальных показателей являются рисковыми, поскольку оценены респондентами ниже 60 баллов: качество и наличие учебных материалов – 56 баллов, оснащенность цифровым оборудованием – 53,7 балла и качество интернет-соединения – 30,8 балла.

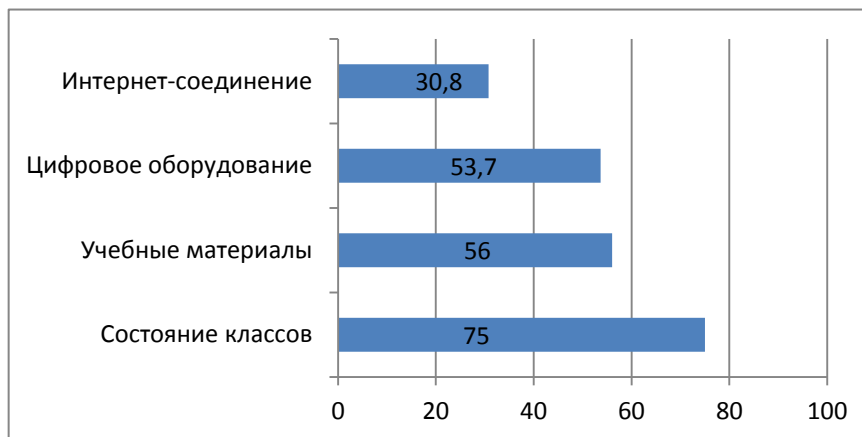


Рисунок 2. Среднее значение параметров риска «Низкий уровень оснащения школы» (по 100-бальной шкале)

Таким образом, в значение риска «Низкий уровень оснащения школы» наибольший вклад вносит качество интернет-соединения: почти 3/4 образовательных организаций отнесли данный параметр к рисковым, а 30% школ оценили данный параметр вообще на 0 баллов. Интересно, что состояние классов респондентами оценивается на достаточно высоком уровне.

Анализ параметров риска «Низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров». Риск «Низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров» по результатам диагностики общеобразовательных организаций с низкими образовательными результатами Республики Башкортостан, находится на втором месте среди рисков с высоким уровнем значимости фактора и выражен у 46,7% сельских школ. К параметрам, характеризующим данный риск, относятся: доля обучающихся, для которых русский язык не является родным (по данным администрации школы); доля обучающихся, для которых русский язык не является родным (по ответам обучающихся); наличие в школе дополнительных занятий для обучающихся, для которых русский язык не является языком повседневного общения.

При оценке параметра «Доля обучающихся, для которых русский язык не является родным (по данным администрации)» учитывалась принадлежность школы к одной из четырех групп, в зависимости от процентного соотношения обучающихся, для которых русский язык не является родным (более 15%, от 6-15%, от 1-5%, менее 1%). Распределение исследуемых ШНОР по данному параметру показало, что в 20 школах (2/3 от общего количества), доля обучающихся, для которых русский язык не является родным, составляет более 15%; по 2 школы имеют учеников, где доля указанных составляет 6-15% и 1-5%; и в 6 школах данный показатель составляет менее 1%. Учитывая, что значимым считается значение рискового показателя, превышающее 6%, у 74% исследуемых школ значение по данному показателю является рисковым. Вместе с тем, стоит отметить, что делать вывод о недостаточном владении русским языком только на основании данного показателя будет крайне неверным в первую очередь ввиду того, что Республика Башкортостан является многонациональной и доля представителей русской национальности составляет 36% [3].

Результаты нашего исследования показывают, что согласно ответам самих же обучающихся, для которых русский язык не является родным, составляет 46%. То есть несмотря на то, что русскими официально считаются 36% граждан Башкирии, 54% респондентов признают русский язык в качестве родного. При этом степень владения русским языком у жителей республики превышает 90% [3]. То есть даже сопоставляя эти две-три цифры мы можем сделать вывод, что отношение школьника к представителям не русской национальности не означает, априори, проблемы владения русским языком. Более того, исследования проводимые учеными Башкирского государственного педагогического университета им.М.Акмуллы по полилингвальной проблематике дают обратную картину – у представителей нерусской национальности гораздо большие проблемы умении читать, писать и изъясняться на родном языке [4].

Вместе с тем, нельзя говорить и о том, что проблема качества изучения и владения русским языком отсутствует, это подтверждает и наличие в ШНОРах дополнительных занятий для обучающихся, для которых русский язык не является языком повседневного общения - 37%. Для корректной оценки уровня данного риска необходимо, на наш взгляд, изучение результатов выпускных, проверочных работ учащихся данных школ и соответствующее сопоставление с каждой конкретной образовательной организацией. Это позволит подтвердить, либо опровергнуть тезис о некоторой заформализованности значения параметра «Доля обучающихся, для которых русский язык не является родным». Данный подход будет использоваться нами в дальнейших изысканиях.

Анализ параметров риска «Дефицит педагогических кадров». Риск «Дефицит педагогических кадров» по результатам диагностики общеобразовательных организаций с низкими образовательными результатами, представленными в разделе 2, находится на 3-ем месте среди рисков с высоким уровнем значимости фактора и выражен у 40% сельских школ. К параметрам, характеризующим данный риск, относятся: нехватка педагогов, нехватка психологов, логопедов и социальных педагогов, нехватка вспомогательного персонала. Среднее значение каждого параметра у организаций-участниц исследования по риску «Дефицит педагогических кадров» представлен на рисунке 3.

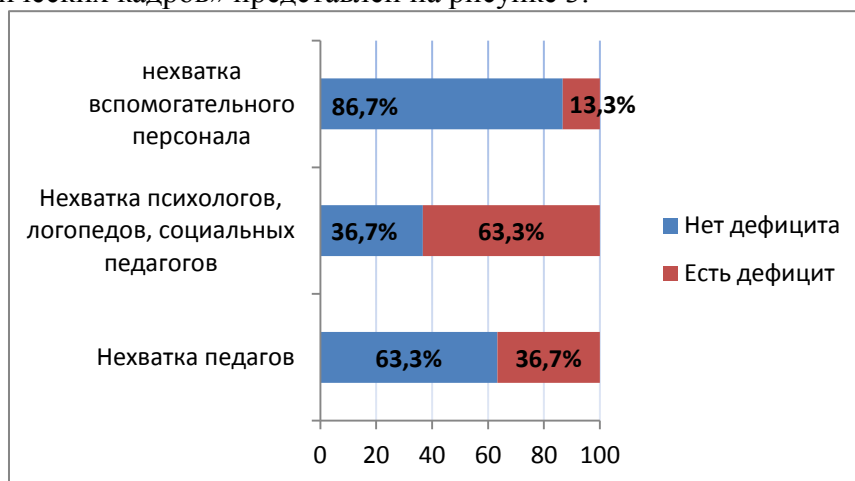


Рисунок 3. Среднее значение параметров риска «Дефицит педагогических кадров» (по 100-бальной шкале)

Каждая образовательная организация отмечала наличие или отсутствие дефицита по каждому параметру (да/нет). Согласно результатам опроса респондентов, наиболее всего в образовательных организациях-участницах исследования, выражена нехватка психологов, логопедов и социальных педагогов - 63,3% школ имеют дефицит по данному показателю. Дефицит по показателю «Нехватка педагогов» характерен для 36,7% образовательных организаций. И менее всего в образовательных организациях-участницах исследования, выражена нехватка вспомогательного персонала -13,3%. Здесь также следует отметить, что ответы давались представителями самих образовательных организаций, и мы не можем быть уверенными в полном соответствии данного показателя реальному положению дел. Ибо

здесь может идти речь о механическом «закрытии» директором школы ставок учителей, не касаясь вопроса качества – уровня преподавания учительским корпусом. Поэтому и по данному показателю, требуется, на наш взгляд «наложение» на каждого конкретного учителя результатов ЕГЭ, ОГЭ и иных проверочных процедур, которые могут дать более адекватную оценку уровня знаний обучающихся, нежели средний балл по оценкам преподавателей этих школ.

Таким образом, результаты проведенного анализа позволили определить наиболее характерные региональные риски с высокой значимостью фактора сельских школ Республики Башкортостан с низкими образовательными результатами обучающихся:

- низкий уровень оснащения школы;
- низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров;
- дефицит педагогических кадров.

При этом в формирование риска «Низкий уровень оснащения школы» наибольший вклад вносит качество интернет-соединения; для риска «Низкое качество преодоления языковых и культурных барьеров» рисковыми явились такие параметры как доля обучающихся, для которых русский язык не является родным и наличие дополнительных занятий для обучающихся, для которых русский язык не является языком повседневного общения; анализ параметров риска «Дефицит педагогических кадров» показал, что сильнее всего в школах, принявших участие в исследовании, выражен дефицит психологов, логопедов и социальных педагогов.

Полученные данные будут использованы для разработки инструментов для повышения качества образования в школах с низкими образовательными результатами на региональном уровне. При этом в инструментах, на основании анализа и соотнесения показателей из разных источников, будут даны рекомендации как для уровня образовательной организации, так и на уровне районного отдела образования или даже муниципалитета, который во многом своими решениями определяет, в первую очередь, материально-техническое оснащение школы и обеспеченность школ учителями высокой квалификации посредством мер социального характера.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Методика выявления общеобразовательных организаций, имеющих низкие образовательные результаты обучающихся на основе комплексного анализа данных, в том числе данных о качестве образования. Утверждена приказом федеральной службы по надзору в сфере образования и науки №847 от 19.08.2020.
2. Методика оказания адресной методической помощи общеобразовательным организациям, имеющим низкие образовательные результаты обучающихся. Разработана Федеральным институтом оценки качества образования.
3. Социально-экономическое положение Республики Башкортостан: комплексный доклад. №7 (январь-июль 2022г.). – Уфа: Башкортостанстат, 2022. 39с.
4. Сравнительный анализ практик внедрения полилингвальной модели поликультурного образования (на примере Республики Башкортостан, Кабардино-балкарской республики, республики Саха (Якутия), Республики Северная Осетия-Алания, Республики Татарстан, Чеченской республики, Чувашской республики): аналитическая записка / С.Т. Сагитов [и др.]. Уфа: Башкирский государственный педагогический университет, 2021. 227с.

REFERENCES

1. Method of identifying general education organizations with low educational results of students based on a comprehensive analysis of data, including data on the quality of education. Approved by Order of the Federal Service for Supervision of Education and Science No. 847 dated 19.08.2020.

2. Methods of providing targeted methodological assistance to educational organizations with low educational results of students. Developed by the Federal Institute for Education Quality Assessment.

3. Socio-economic situation of the Republic of Bashkortostan: Comprehensive Report, No. 7 (January-July 2022) – Ufa: Bashkortostan State Statistics Office, 2022. 39p.

4. Comparative analysis of the practices of implementing a multilingual model of multicultural education (on the example of the Republic of Bashkortostan, the Kabardino-Balkarian Republic, the Republic of Sakha (Yakutia), the Republic of North Ossetia-Alania, the Republic of Tatarstan, the Chechen Republic, the Chuvash Republic): analytical note / S.T. Sagitov [et al.]. Ufa: Bashkir State University pedagogical University, 2021. 227p.

Информация об авторах

О.В. Гумерова – кандидат биологических наук, доцент, руководитель Федерального научно-методического Центра сопровождения педагогических работников.

Г.И. Калимуллина – кандидат педагогических наук, доцент, директор Института непрерывного профессионального образования «Вектор развития».

С.Т. Сагитов – кандидат социологических наук, доцент, ректор ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акмиллы».

С.В. Антупина – начальник Управления по контролю и надзору в сфере образования Республики Башкортостан.

Information about the authors

O.V. Gumerova – PhD in Biological sciences, docent, head of the Federal scientific and methodological center for support of teaching staff.

G.I. Kalimullina – PhD in Pedagogical sciences, docent, Director of the Institute of continuing professional education "Vector of Development".

S.T. Sagitov – PhD in Sociological sciences, docent, Rector of the BSPU named after M.Akmulla.

Алина Раисовна Нафикова¹, Виктория Александровна Грачева², Гульнара Ильфатовна Авхадеева³, Римма Мухаметовна Фатыхова⁴

^{1,2,3,4} *Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Россия*

^{1,2,3} *nafikova-0203@mail.ru*

⁴ *rimma.muhametovna@yandex.ru*

Автор, ответственный за переписку: Алина Раисовна Нафикова, nafikova-0203@mail.ru

ТРУДНОСТИ В УЧЕБНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ СТУДЕНТА ПЕДАГОГИЧЕСКОГО ВУЗА В УСЛОВИЯХ ДИСТАНЦИОННОГО ОБУЧЕНИЯ

Аннотация. В статье раскрываются особенности дистанционного обучения в сравнении с традиционным. Описываются основные трудности студентов в процессе обучения в вузе. Излагаются результаты анкетирования студентов на наличие у них трудностей в учебной деятельности в условиях дистанционного обучения. Сделаны предварительные выводы относительно влияния дистанционного обучения на мотивацию студентов к учению и качество образования.

Ключевые слова: дистанционное обучение, студент, трудности в учебной деятельности, мотивы учения, качество образования

DIFFICULTIES IN THE EDUCATIONAL ACTIVITY OF A STUDENT OF A PEDAGOGICAL UNIVERSITY IN THE CONDITIONS OF DISTANCE LEARNING

Alina R. Nafikova¹, Victoria A. Gracheva², Gulnara I. Avkhadeeva³, Rimma M. Fatykhova⁴

^{1,2,3,4} *Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia*

^{1,2,3} *nafikova-0203@mail.ru*

⁴ *rimma.muhametovna@yandex.ru*

Corresponding author: Alina R. Nafikova, nafikova-0203@mail.ru

Abstract. The article reveals the features of distance learning in comparison with traditional. The main difficulties of students in the process of studying at the university are described. The results of the survey of students for the presence of difficulties in their educational activities in the conditions of distance learning are presented. Preliminary conclusions regarding the impact of distance learning on students' motivation to study and the quality of education are made.

Keywords: distance learning, student, difficulties in learning activities, motives of learning, quality of education

Обучение с применением дистанционных технологий является актуальным в наши дни и набирает всё большую популярность в связи с эпидемиологической ситуацией Covid-19, из-за которой все учебные заведения вынуждены были перейти на удалённое обучение. Известно, что дистанционное обучение используется для решения проблемы социального равенства и общедоступности, то есть получения образования гражданами с ограниченными возможностями здоровья и обучающимися из отдаленных мест проживания [1, с.15].

При сравнении традиционного формата обучения с дистанционным можно отметить, что основное различие дистанционного и очного способов обучения состоит в том, что при традиционной форме обучения преподаватель передает знания в процессе межличностного общения, а при дистанционной форме обучающийся, как правило, самостоятельно получает и усваивает знания с использованием сети Интернет. Общение с преподавателем в этом случае осуществляется опосредованно, в нем отсутствует межличностный контакт. В процессе дистанционного обучения особое значение приобретает способность обучаемого к самообразованию и его мотивация к обучению, так как преподаватель в этом случае выполняет только координирующую и регулирующие функции. Особенностью дистанционного обучения является более гибкий подход к подбору информации.

Обучаясь в вузе, студент с первого года обучения погружается в педагогический процесс. Он выступает одновременно в роли объекта и субъекта педагогических взаимоотношений. В период обучения в педагогическом университете будущий педагог приобретает опыт профессионального педагогического взаимодействия. Например, слушая лекцию, будущий педагог не только узнает теорию по определенной дисциплине, но и учится читать лекции, используя опыт своих преподавателей. Возможностью проверить полученные знания и умения является практика в учебном заведении и, как правило, в школе. Практиковаться в школе – значит полностью погрузиться в роль учителя, осознать ответственность и организовать целенаправленную учебную деятельность обучающихся. Однако, введение дистанционного обучения вносит коррективы в ход учебного процесса в педагогическом вузе, в том числе и в прохождение студентами педагогической практики. Это проявляется в том, что сокращается объем практики и, как следствие, сокращается или отсутствует межличностное общение будущего учителя со школьниками. Это касается сокращения объема педагогической практики в школе. И здесь мы так же видим преобладание роли дистанционного обучения.

Анализируя особенности дистанционного обучения, следует отметить, что в отсутствие межличностного общения с преподавателями и одногруппниками студент сталкивается с различными рода трудностями. В.К. Стародубцева, ссылаясь на мнение А.А. Деркача, отмечает, что трудности — это препятствия, барьеры на пути реализации личностью своей активности, детерминированные с одной стороны объективными условиями деятельности, а с другой психологическими особенностями самой личности [2]. Трудность в освоении любой деятельности является закономерным и неизбежным эффектом продвижения личности вперед. Более того, без преодоления трудностей не может осуществляться процесс развития, саморазвития, процесс становления личности субъектом. Трудности в обучении в процессе образования и профессионального становления неизбежны. Зачастую они возникают из-за сложности материала, недостатка практики или других факторов. Следует отметить, что в условиях дистанционного обучения количество трудностей может увеличиться. Отсутствие непосредственного взаимодействия с преподавателями, ограниченное общение с другими студентами, самостоятельная проработка сложного материала, недостаток практики и необходимость дополнительной мотивации вызывают трудности в период онлайн обучения.

Ответ на вопрос о трудностях студентов в процессе обучения в вузе, в том числе в условиях дистанционного обучения, дает анализ мотивационно-волевой сферы личности. Мотивационно-волевая сфера личности – это система ее устремлений, мотивов, убеждений и т.д. В эту сферу включаются такие компоненты как: потребности, мотивы, мотивация, установки, мечты, интересы, убеждения, идеалы, мировоззрение. Именно благодаря этой сфере нашей личности мы расставляем приоритеты по достижению целей. Волевая саморегуляция личности частично снижается из-за применения дистанционных технологий, которые подразумевают выход на онлайн занятия из дома. Это связано с тем, что происходит переоценка мотивации к учению. Находясь в неконтролируемой обстановке сложнее ставить объективные цели и задачи и, соответственно, выполнять их. При нарушениях в этой сфере возникает сужение системы мотивов и системы деятельности из-за чего и происходит

снижение интереса к изучаемым предметам, стагнация и возможные ухудшения состояния (малая вариативность деятельности) [3]. В условиях дистанционного режима по сравнению с очным форматом обучения отсутствует разнообразие видов деятельности. Это приводит к тому, что процесс обучения становится для студентов неинтересным.

Мы считаем, что классификация трудностей студентов в условиях дистанционного обучения включает внешние и внутренние трудности. Внешние трудности в процессе обучения непосредственно связаны с материальной составляющей процесса обучения: наличие или отсутствие ноутбука или персонального компьютера, стабильная сеть интернет, и так далее. К внутренним трудностям относятся такие, как: частичное или полное отсутствие мотивации к обучению, эмоциональное выгорание, неверная расстановка иерархии мотивов деятельности, трудности самоорганизации, сложности в самопознании и саморазвитии в процессе учения. Не трудно заметить, что внутренние проблемы связаны непосредственно с обучающимся, поэтому этот вид трудностей сложнее всего преодолевать.

Выделяют следующие группы трудностей в обучении студентов, возникающие в ходе самообразования:

- 1) трудности, связанные с отсутствием техники самообразования;
- 2) трудности, связанные с осмыслением изучаемой информации;
- 3) трудности, связанные с проблемами в развитии умственных сил и способностей обучающихся;
- 4) трудности, связанные со сложностями в систематизации полученной в самообразовании информации;

Одна и та же трудность может порождаться разными причинами, и ряд трудностей может возникать под влиянием одной причины, так как трудность — это характеристика субъективная [2]. Поэтому характер и природа трудностей могут быть различными. Как упоминалось ранее, причины возникновения трудностей в период дистанционного обучения многочисленны и разнообразны. Основные проблемы студентов непосредственно связаны с внутренними и внешними факторами.

Нами была поставлена цель выявить и проанализировать трудности студентов педагогического вуза в условиях дистанционного обучения. Для достижения этой цели была составлена анкета. Анкета содержит в себе 21 вопрос. Вопросы анкеты направлены на изучение различных аспектов жизни студента в этот период: распорядок дня, здоровье, качество образования и др. Анкета была предложена студентам второго курса института филологического образования и межкультурных коммуникаций Башкирского государственного педагогического университета имени М.Акумуллы.

Одной из целей анкетирования студентов было выявление их отношения к дистанционному формату обучения. Как выяснилось, 65 % опрошенных относятся нейтрально к означенному виду обучения. У 30 % часто возникали технические проблемы и (или) перебои с интернетом. В то же время, 65 % студентов указывают, что проблемы с техникой у них возникали редко. Следует отметить, что проблемы с техническим оборудованием наблюдались не только у студентов, но и у преподавателей.

Из комментариев студентов к ответам явствует, что большая часть студентов сталкивается с трудностями концентрации внимания. Часто в период дистанционных пар студенты отвлекались сами или их отвлекали. Причинами для прерывания от образовательного процесса стали следующие факторы: часто возникающие проблемы с техникой, бытовые проблемы, присутствие других членов семьи в комнате, где проходило онлайн занятие, или вовсе отсутствие собственной комнаты студента. Также были следующие ответы: «восприятие урока онлайн совсем иное по сравнению с очным...», «дома много вещей, которые нужно сделать. Дом - это не место работы и учёбы, поэтому сложно сфокусироваться», «На текущие проблемы дома, на которые нужно реагировать», «не было мотивации к учению, надоедало сидеть за ноутбуком».

Вопрос о мотивации учебной деятельности в период дистанционного обучения является в анкете одним из ключевых. Как выяснилось, у 60 % студентов наблюдается

снижение мотивации к учебе. Это связано в первую очередь с внутренней мотивацией студента, когда желание действовать в конкретной ситуации идет изнутри и определяется потребностью к достижению поставленной цели. В период дистанционного обучения сложно контролировать собственную мотивацию из-за длительного нахождения дома и, как следствие, дефицита межличностного формального и неформального общения.

Мы считаем, что ответы на следующий вопрос можно рассматривать как положительные. Речь идет о ментальном здоровье. 65 % студентов отметили, что сам факт обучения в дистанционном формате не является для них стрессогенным. А это значит, что большая часть студентов справлялась со стрессом, что является хорошим показателем.

В период дистанционного обучения жизнь студентов значительно не изменилась. Об этом свидетельствуют ответы про распорядок дня. У 55 % студентов не возникало проблем с режимом дня, так же, как и с длительностью их сна. Большинство опрошенных (70%) отметило, что длительность их сна в период дистанционного обучения составила от 7 до 9 часов в сутки.

Стоит уделить особое внимание состоянию общения со сверстниками в период онлайн обучения. Большая часть опрошенных студентов (73 %) отметила, что у них появился дефицит общения с одноклассниками и друзьями. А другая, меньшая часть респондентов в своих ответах не указывала на недостаток общения. Этой части студентов удалось избежать дефицита общения со сверстниками, благодаря общению в интернете, а также возможности непосредственного межличностного общения.

Студентам было предложено назвать трудности, которые не были указаны в анкете. Проанализировав полученные ответы, мы пришли к выводу, что большинство ответов схожи. Приведем здесь некоторые из них: «невозможность связаться с некоторыми преподавателями (не зная номера телефона или почты), чтобы задать вопрос или уточнить задание», «не хватает времени на все задания», «дефицит свободного времени», «возникает тревожность», «снижается самооценка», «возникает неуверенность в межличностных контактах».

Что касается содержания образования и объема работы – респонденты отметили, что нагрузка в период онлайн обучения была больше, чем в процессе оффлайн обучения (45%). Мы отмечаем как положительный факт и то, несмотря на трудности, у студентов сформировалось положительное отношение к дистанционному обучению. Студенты чувствовали себя комфортно на занятиях с включенными камерами (45 %), хотя и ощущалась непривычность учебной обстановки (40%). Несомненно, важным является мнение студентов о том, что качество образования в условиях дистанционного обучения не ухудшилось. Как свидетельствуют ответы студентов (73 %), качество образования осталось на высоком уровне.

В заключение можно отметить, что психолого-педагогической науке еще предстоит детальный анализ особенностей дистанционного обучения и его влияния на профессиональное становление будущего специалиста. Очевидно, что нужны более глубокие исследования на репрезентативной выборке испытуемых. По результатам проведенного нами исследования трудностей студентов в условиях дистанционного обучения можно сделать следующие выводы:

- техническая подготовленность студентов обеспечивает, в целом, их успешную работу с использованием средств удаленного обучения. В этом направлении возникали проблемы, но они были решаемы;

- произошли изменения в мотивационной сфере студентов. В частности, было выявлено снижение мотивации и интереса к учебе; были отмечены изменения и в личностной сфере: рост тревожности, снижение самооценки, снижение уверенности в себе, боязнь в последующих межличностных контактах;

- качество образования существенно не изменилось. Об этом свидетельствует уровень успеваемости студентов, их отношение к получению знаний, профессиональному становлению и обучению в университете.

В целом, можно подчеркнуть, что возникающие у студентов в процессе дистанционного обучения трудности преодолимы, а также отметить положительную роль дистанционного обучения, как реально возможного и эффективного в случаях необходимости.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Андреев А.А. Очерки дистанционного обучения в России // Управление образованием: теория и практика. 2014. №1 (13). С.16-32.
2. Стародубцева В.К. Мотивация студентов к обучению [Электронный ресурс]: Современные проблемы науки и образования. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=15617> (дата обращения: 16.05.2022).
3. Танцура Т.А. Аспекты дистанционного обучения в современных условиях// Мир науки, культуры, образования. 2020. № 2 (81). С.355-358.

REFERENCES

1. Andreev A.A. Essays on distance learning in Russia // Education management: theory and practice. 2014. No. 1 (13). pp.16-32.
2. Starodubtseva V.K. Motivation of students to study [Electronic resource]: Modern problems of science and education. URL: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=15617> (date of reference: 05/16/2022).
3. Tantsura T. A. Aspects of distance learning in modern conditions// The world of science, culture, education. 2020. No. 2 (81). pp.355-358.

Информация об авторах

А.Р. Нафикова – студент.

В.А. Грачева – студент.

Г.И. Авхадеева – студент.

Р.М. Фатыхова – доктор педагогических наук, профессор.

Information about the authors

A.R. Nafikova – student.

V.A. Gracheva – student.

G.I. Avkhadeeva – student.

R.M. Fatykhova – Doctor of Pedagogical Sciences, Professor.

Вклад авторов:

Нафикова А.Р. – написание исходного текста; концепция исследования; редакция текста; итоговые выводы.

Грачева В.А. – написание исходного текста; концепция исследования.

Авхадеева Г.И. – написание исходного текста; концепция исследования.

Фатыхова Р.М. – научное руководство; концепция исследования; редакция текста; развитие методологии; итоговые выводы.

Contribution of the authors:

Nafikova A.R. – writing the draft; research concept; follow-on revision of the text; final conclusions.

Gracheva V.A. – writing the draft; research concept.

Avkhadeeva G.I. – writing the draft; research concept.

Fatykhova R.M. – scientific management; research concept; follow-on revision of the text; methodology development; final conclusions.

Екатерина Олеговна Новикова¹, Наркас Байрасовна Гибадуллина², Галия Минахметовна Мухаметова³

^{1,2,3} *Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹ *rina199846@gmail.com*

² *narkas.gibadullina2013@mail.ru*

³ *g_mukhametova@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Екатерина Олеговна Новикова, rina199846@gmail.com

РАЗРАБОТКА ШКОЛЬНОГО ПРОЕКТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ИЗМЕНЧИВОСТИ МЕЛАНИЗИРОВАННОГО РИСУНКА КЛОПА-СОЛДАТИКА (*PYRRHOCORIS APTERUS*) В АНТРОПОГЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Аннотация. В статье рассматриваются особенности организации проектной деятельности школьника на примере изучения изменчивости меланизированного рисунка клопа-солдатика в антропогенных условиях. Цель исследования – разработать школьный проект по биологии для дальнейшего использования его в работе с учащимися. Предмет исследования: меланизированный рисунок переднеспинки клопа-солдатика. Результат исследования: знакомство и использование метода биоиндикации при проведении со школьниками проекта по биологии. Повышение практических навыков школьника, а также качество исполнения проектов.

Ключевые слова: клоп-солдатик, биоиндикация, школьный проект, изменчивость признаков, Республика Башкортостан, переднеспинка, фенотипическая изменчивость, *Pyrrhocoris apterus*.

Ekaterina O. Novikova¹, Narkas B. Gibadullina², Galia M. Mukhametova³

^{1,2,3} *Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia*

¹ *rina199846@gmail.com*

² *narkas.gibadullina2013@mail.ru*

³ *g_mukhametova@mail.ru*

Corresponding author: Ekaterina O. Novikova, rina199846@gmail.com

DEVELOPMENT OF A SCHOOL PROJECT TO STUDY THE VARIABILITY OF THE MELANIZED PATTERN OF THE SOLDIER BED (*PYRRHOCORIS APTERUS*) UNDER ANTHROPOGENIC CONDITIONS

Abstract. The article discusses the features of the organization of project activities of a schoolchild on the example of studying the variability of the melanized pattern of a soldier bug in anthropogenic conditions. The purpose of the study is to develop a school project on biology for further use in working with students. Subject of study: melanized pattern of the pronotum of the soldier bug. The result of the study: acquaintance and use of the bioindication method when conducting a biology project with schoolchildren. Improving the practical skills of the student, as well as the quality of project execution.

Keywords: soldier bug, bioindication, school project, trait variability, Republic of Bashkortostan, pronotum, phenotypic variability, *Pyrrhocoris apterus*.

Введение. В современных условиях для более эффективного процесса обучения школьников необходимо внедрять и использовать новые методы. Один, из которых метод

проектов. Актуальность применения данного метода в педагогической практике обусловлена не только его инновационностью, но и многофункциональностью: возможностью интегрирования знаний и умений обучающихся, формирования и развития компетенций многостороннего развития личности школьника. Выше обозначенные показатели являются приоритетными задачами современного образования, закрепленными в нормативных актах федерального государственного образовательного стандарта основного общего образования [3]. Мы глубоко убеждены в том, что обязательным условием профильной подготовки на ступени школьного образования является их стабильный интерес к изучаемому предмету, его практикоориентированная направленность, приближенность научных исследований к образовательному процессу в общеобразовательном учреждении [5]. Проводя обучение с помощью проектов, необходимо учитывать актуальность выбранной темы, раскрывать теоретическую сторону вопроса и помочь учащимся определить план достижения результатов. Для более эффективного и наилучшего результата проект должен иметь четко поставленный план работы.

В настоящее время актуальными являются наблюдения за изменениями состояния окружающей среды, вызванными антропогенными причинами. Среди многочисленных современных методов оценки влияния различных факторов на биологические и геологические объекты в последнее время все большее распространение получают экспресс методы биоиндикации качества окружающей среды, основанные на получении объективных данных о комплексном воздействии экологических факторов на основе использования биоиндикаторных свойств определенных видов [1].

Биоиндикация – оценка качества среды обитания и ее отдельных характеристик по состоянию биоты в природных условиях. Для учета изменения среды под действием антропогенного фактора составляются списки индикаторных организмов – биоиндикаторов. Биоиндикаторы – виды, группы видов или сообщества, по наличию, степени развития, изменению морфологических, структурно-функциональных, генетических характеристик которых судят о качестве воды и состоянии экосистем [6]. Многочисленность популяций многих видов насекомых, быстрая смена их генераций, высокий темп протекания метаболических процессов обеспечивают высокую скорость ответных реакций на воздействие различных факторов среды, из которых в современных условиях наиболее существенными являются антропогенные [8].

Чтобы предотвратить дальнейшее развитие негативных процессов среды, улучшить экологическую ситуацию и обеспечить потребности населения в природных ресурсах, необходимо иметь достоверные данные о состоянии природных систем и их антропогенных изменениях.

Биоэкологические исследования позволяют научиться прогнозировать последствия воздействия на природу, намечать пути и способы решения локальных экологических проблем, принимать активное участие в их решении. Необходимо уже со школьной ступени помогать учащимся в познании их роли в защите окружающей природной среды.

Материалы и методы исследования. Проведенное нами исследование может стать основой для школьного проекта по теме «Изменчивость меланизированного рисунка переднеспинки клопа-солдатика (*PYRRHOCORIS APTERUS*) в антропогенных условиях. В работу могут быть вовлечены как и один школьник, так и группа учащихся. Большое привлечение заинтересованных лиц, способствует сбору большого количества биологического материала.

Проводить выборки материала для исследования можно в сельской и городской местности, т. к. влияние антропогенной нагрузки на экосистемы будет разной. Можно выделить контрольную группу, которая находится далеко от проезжей части, а так же всякого рода загрязнителей. Необходимое число особей для исследования не менее 100 штук.

Всего в данной работе было собрано 700 особей клопа-солдатика. Это число распределилось по 7 точкам сбора материала для исследования в Республике Башкортостан.

Сбор происходил с мая по август 2019 года. Далее представлена информация, в которой, в ходе собственного наблюдения были составлены краткие характеристики мест обитания клопа солдатика в собранных точках.

Популяция № 1 была собрана в Белебеевском районе в селе Аксаково. Клопы солдатики обитали на липах и ограждении на частном участке.

Популяция № 2 – город Уфа, сад имени Салавата Юлаева. Материал для исследования был отобран с тротуара вблизи дороги, в опавших листьях на тротуаре.

Популяция № 3 – г. Уфа, территория Уфимского государственного авиационного технического университета, корпус 8. В данной точке сбора клопы солдатики были обнаружены на бордюре тротуара, а также в елях вблизи университета.

Популяция № 4 – Калтасинский район, село Калтасы. В данном месте биологический материал был собран на обочине проселочной дороги, на берегу ручья.

Популяция № 5 – Белебеевский район, село Аксаково. Аксаковское почтовое отделение. Клопы-солдатики встречались около обочины тротуара, вблизи главной дороги и около клена возле почтового отделения.

Популяция № 6 – город Уфа, станция Правая Белая Башкирского региона Куйбышевской железной дороги.

Популяция № 7 – город Стерлитамак, район «Сода». Клопы - солдатики были обнаружены на одиночном дереве березы, около обочины дороги.

Во все точках сбора было собрано по 100 штук.

Материал для исследования собирался вручную. При обнаружении объект помещался при помощи пинцета в стеклянную банку. После сбора нужного количества клопов – солдатиков умерщвляли. Затем объекты подвергались высушиванию. Далее материал был приклеен на картонные пластинки клеем ПВА, на которых указаны данные по месту сбора, а также в последующем были написаны и встречаемые фены переднеспинки.

Элемент меланизированного рисунка переднеспинки определяли при использовании каталога, составленного Е.Н. Хорольской, И.В. Батлуцкой, В.А. Гловым [9]. В научной литературе элемент имеет обозначение - «П». В ходе работы для определения некоторых вариаций переднеспинки использовался каталог, составленный П.С. Нефредьевым, А.В. Зубченко. [8].

При помощи телефона марки Samsung, а также линзы для макросъемки были получены фотографии переднеспинки клопов-солдатиков. Ниже представлены фотографии фенев- П₆ (по классификации П.С. Нефредьеву), П₁₂, П₁₃, которые встречались единично.

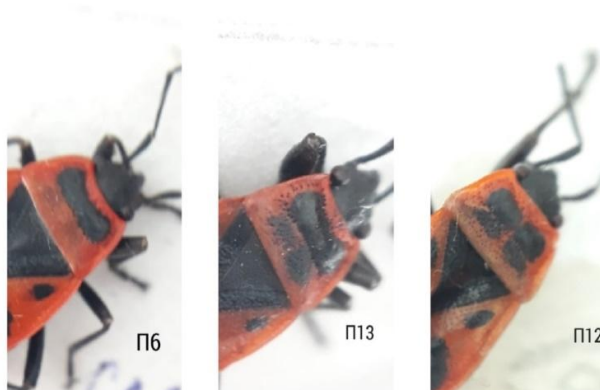


Рисунок 1. Рисунок переднеспинки клопа-солдатики

Результаты и обсуждения. Результаты изучения рисунка на переднеспинке клопа-солдатики в городской и сельской местности Республики Башкортостан представлены в *Таблице 1*.

Частота встречаемости фенов клопа-солдатика(%)

Фен	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6	Точка 7
П ₁	37	31	18	48	16	19	13
П ₂	2	-	-	-	-	-	-
П ₅	6	2	1	5	6	3	-
П ₆	-	1	1	-	1	-	2
П ₁₁	4	14	13	4	15	19	19
П ₁₂	-	-	-	-	-	1	-
П ₁₃	-	-	1	-	-	-	-
П ₁₅	-	3	1	-	-	-	-
П ₁₆	2	13	7	7	26	-	3
П ₁₇	16	10	27	14	15	20	42
П ₁₈	13	9	15	10	6	22	8
П ₂₀	5	5	6	1	2	6	7
П ₂₁	-	-	-	-	-	-	1
П ₂₆	15	11	10	11	3	10	5
П ₂₈	-	1	-	-	-	-	-
П ₃₇	-	-	-	-	1	-	-

В ходе исследования всего было обнаружено 16 вариантов фенов переднеспинки клопа-солдатика. В городской среде на переднеспинке было обнаружено 14 фенов: П₁, П₅, П₆ (по классификации П.С. Нефредьеву), П₁₁, П₁₂, П₁₃, П₁₅, П₁₆, П₁₇, П₁₈, П₂₀, П₂₁, П₂₆, П₂₈. Шесть фенов присутствуют во всех точках г. Уфы и г. Стерлитамака, при этом отмечена частота встречаемости более 20% для фенов П₁, П₁₇, П₁₈, для фена П₁₁ зафиксирована вариабельность в интервале от 10% до 20%. Фены: П₁₆, П₂₀, П₂₆ представлены с частотой до 10%. Фены П₅ и П₆ (по классификации П.С. Нефредьеву) определены в трех точках, фен П₁₅ присутствует только в двух. Фены П₁₂, П₁₃, П₂₁, П₂₈ зафиксированы единично в одной из городских точек, их частота встречаемости не превышает 1%.

В точках 1, 4, 5 материал для исследования собирался в сельской местности. На переднеспинке было обнаружено 11 вариантов фенов: П₁, П₂, П₅, П₆, П₁₁, П₁₆, П₁₇, П₁₈, П₂₀, П₂₆, П₃₇. Во всех точках присутствует вариация рисунка П₁, частота его встречаемости от 16% до 48%. Частота фенов П₁₆ и П₁₇ составляет от 7 до 26%. Вариабельность фенов П₅, П₁₁, П₁₈, П₂₀, П₂₆ в пределах от 1% до 15%. Фены П₂, П₆, П₃₇ присутствуют только в одной точке[7].

Выводы. Разработанный проект для школьников включает как теоретические, так и практические знания и умения, на которых идет знакомство с основными методиками изучения качества среды обитания с помощью биологических объектов. Выбор биоиндикации как основного метода проектной деятельности школьников обусловлен доступностью используемых методов. Разработанный научно-исследовательский проект использует такие способы организации полевых и лабораторных исследований, которые не требуют использования дорогостоящего оборудования и химических реактивов. Использование клопа-солдатика в качестве биоиндикатора позволяют на основе легко сопоставимых морфологических признаков сделать выводы о влиянии факторов среды на популяционную структуру вида с помощью полиморфизма, рассматриваемого как проявление биологического разнообразия на популяционном уровне.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Батлуцкая И.В. Экологический и морфологический анализ изменчивости меланизированного рисунка покрова насекомых: автореф. дис...д-ра биол.наук.– Ульяновск, 2004.–32 с.
2. Батлуцкая И.В. Применение МАИ для биоиндикаторной оценки изменчивости меланизированного рисунка покровов насекомых из различных наземных экосистем / Батлуцкая И.В. //Науч.вед. серия экология.- №1(21). Вып.3Белгород, 2005- с. 30-37.
3. Белоусова Н.А. Особенности организации эффективной проектной деятельности на уроках биологии:/ Белоусова Н.А., Тупикова М.Н., Мальцев В.П // Азимут научных исследований: педагогика и психология, 2018 № 1 (22). Электрон. верс. печат. публ. <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-organizatsii-effektivnoy-proektnoy-deyatelnosti-na-urokah-biologii/viewer> .(Дата обращения: 02.04. 2021).
4. Ляшенко О.А., Биоиндикация и биотестирование в охране окружающей среды: учебное пособие/Ляшенко О.А.// СПб ГТУРП.-СПб., 2021.– 67с.
5. Малафеева Е.Ф. Использование биоиндикационных методик в организации исследовательской деятельности школьника: / Малафеева Е.Ф., Марина А.В. // Научно-методический журнал Исследователь/Researcher №3-4, 2013 С.111-122 Электрон. версия печат. публ <http://issledovatel-researcher.ru/>
6. Мукминов М.Н. Методы биоиндикации: учебно-методическое пособие/ М.Н. Мукминов, Э.А. Шуралев/. Казань: Казанский университет, 2011. – 48с
7. Новикова Е.О. Изменчивость рисунка переднеспинки клопа-солдатика (*Pyrhocoris apterus*) в антропогенных условиях:/ Новикова Е.О., Яковлева Т.И. // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы № S1(54), 2020, с 62-67.
8. Нефредьев П.С. Биоиндикация окружающей среды города Барнаула по характеру меланизированного рисунка передспинки клопа-солдатика:/ Нефредьев П.С, Зубченко А.В //Науч. ведом. 2006, №3 (23). Электрон. верс. печат. публ. URL <https://cyberleninka.ru/article/n/bioindikatsiya-okruzhayuschey-sredy-goroda-barnaula-po-harakteru-melanizirovannogo-risunka-perednespinky-klopa-soldatika/viewer>:(дата обращения:16.04.2020).
9. Хорольская Е.Н. Спектр Изменчивости меланизированного рисунка переднеспинки клопа-солдатика:/ Хорольская Е.Н., Батлуцкая И.В., Глотов В.А. // Науч. ведом. 2006, №3(23). Электрон. версия печат. публ .URL dspace.bsu.edu.ru/bitstream/123456789/3840/1/Xorolskaya%20E.N._Spektr.pdf: (дата обращения: 16.04.2020).

REFERENCES

1. Batluckaya I.V. Ekologicheskij i morfologicheskij analiz izmenchivosti melanizirovannogo risunka pokrova nasekomyh: avtoref. dis...d-ra biol.nauk.– Ul'yanovsk, 2004.– 32 s.
2. Batluckaya I.V. Primenenie MAI dlya bioindikatornoj ocenki izmenchivosti melanizirovannogo risunka pokrovov nasekomyh iz razlichnyh nazemnyh ekosistem / Batluckaya I.V. //Nauch.ved. seriya ekologiya.- №1(21). Vyp.3Belgorod, 2005- s. 30-37.
3. Belousova N.A. Osobennosti organizacii effektivnoj proektnoj deyatelnosti na urokah biologii:/ Belousova N.A., Tupikova M.N., Mal'cev V.P // Azimut nauchnyh issledovanij: pedagogika i psihologiya, 2018 № 1 (22). Elektron. vers. pechat. publ. <https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-organizatsii-effektivnoy-proektnoy-deyatelnosti-na-urokah-biologii/viewer> .(Data obrashcheniya: 02.04. 2021).
4. Lyashenko O.A., Bioindikaciya i biotestirovanie v ohrane okruzhayushchej sredy: uchebnoe posobie/Lyashenko O.A.// SPb GTURP.-SPb., 2021.– 67s.
5. Malafeeva E.F. Ispol'zovanie bioindikacionnyh metodik v organizacii issledovatel'skoj deyatelnosti shkol'nika: / Malafeeva E.F., Marina A.V. // Nauchno-metodicheskij zhurnal Issledovatel'/Researcher №3-4, 2013 S.111-122 Elektron. versiya pechat. publ <http://issledovatel-researcher.ru/>

6. Mukminov M.N. Metody bioindikacii: uchebno-metodicheskoe posobie/ M.N. Mukminov, E.A. SHuralev/. Kazan': Kazanskij universitet, 2011. – 48s
7. Novikova E.O. Izmenchivost' risunka perednospinki klopa-soldatika (Pyrrhocoris apterus) v antropogennyh usloviyah:/ Novikova E.O., YAkovleva T.I. // Vestnik Bashkirskogo gosudarstvennogo pedagogicheskogo universiteta im. M. Akmully № S1(54), 2020, c 62-67.
8. Nefred'ev P.S. Bioindikaciya okruzhayushchej sredy goroda Barnaula po harakteru melanizirovannogo risunka perednospinki klopa-soldatika:/ Nefred'ev P.S, Zubchenko A.V //Nauch. vedom. 2006, №3 (23). Elektron. vers. pechat. publ. URL <https://cyberleninka.ru/article/n/bioindikatsiya-okruzhayuschey-sredy-goroda-barnaula-po-harakteru-melanizirovannogo-risunka-perednospinki-klopa-soldatika/viewer>:(data obrashcheniya:16.04.2020).
9. Horol'skaya E.N. Spektr Izmenchivosti melanizirovannogo risunka perednospinki klopa-soldatika:/ Horol'skaya E.N., Batluckaya I.V., Glotov V.A. // Nauch. vedom. 2006, №3(23). Elektron. versiya pechat. publ .URL dspace.bsu.edu.ru/bitstream/123456789/3840/1/Xorolskaya%20E.N._Spektr.pdf: (data obrashcheniya: 16.04.2020).

Информация об авторах

Е.О. Новикова – магистрант Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Н.Б. Гибадуллина – магистрант Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Г.М. Мухаметова – старший преподаватель, главный специалист УМД Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы.

Вклад авторов

Е.О. Новикова – идея, сбор материала, обработка материала, написание статьи, редактирование текста, итоговые выводы.

Н.Б. Гибадуллина – сбор материала, написание статьи, редактирование текста, итоговые выводы.

Г.М. Мухаметова – написание статьи, редактирование текста, итоговые выводы.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors

E.O. Novikova – is a master student of the Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla.

N.B. Gibadullina – is a master student of the Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla.

G.M. Mukhametova – senior lecturer, chief specialist of the UMD of the Bashkir State Pedagogical University named after. M. Akmulla.

Contribution of the authors

E.O. Novikova – idea, collection of material, processing of material, writing an article, editing the test, final conclusions.

N.B. Gibadullina – collecting material, writing an article, editing the text, final conclusions.

G.M. Mukhametova – article writing, text editing, final conclusions.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

Айгуль Фаритовна Фазлыева¹, Эльвира Рафаиловна Ахметьянова², Элина Рафисовна Варикова³, Аделина Ильшатовна Богач⁴

^{1,2,3,4} Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия

Автор, ответственный за переписку: Айгуль Фаритовна Фазлыева, fazlyeva2004@mail.ru

ПРОЕКТНАЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ КАК ВАЖНОЕ СРЕДСТВО ПРОФИЛАКТИКИ СЕМЕЙНОГО НЕБЛАГОПОЛУЧИЯ И СОЦИАЛЬНОГО СИРОТСТВА

Аннотация. В статье рассматривается процесс профилактики семейного неблагополучия и социального сиротства детей, оказавшихся в трудной жизненной ситуации и социально опасном положении, на примере проектной деятельности государственного бюджетного учреждения Республики Башкортостан Межрайонный центр "Семья". Концепция проектной деятельности учреждения состоит в разработке и реализации технологии социальной реабилитации «Безопасное детство», цель которой состоит в реализации комплекса мер, направленных на профилактику девиантного поведения, социализацию и адаптацию несовершеннолетних, столкнувшихся с трудностями.

Ключевые слова: семейное неблагополучие, социальное сиротство, социальная реабилитация, инновационная технология, семьи с детьми и несовершеннолетние, оказавшиеся в трудной жизненной ситуации и социально опасном положении

Aigul F. Fazlyeva¹, Elvira R. Akhmetjanova², Elina R. Varikova³, Adelina I. Bogach⁴
^{1,2,3,4} Bashkir State Pedagogical University n.a. M. Akmulla

Corresponding author: Aigul F. Fazlyeva, fazlyeva2004@mail.ru

PROJECT ACTIVITY AS AN IMPORTANT MEANS OF PREVENTING FAMILY PROBLEMS AND SOCIAL ORPHANHOOD

Annotation. The article discusses the process of preventing family problems and social orphanhood of children who find themselves in a difficult life situation and socially dangerous situation, using the example of the project activities of the state budgetary institution of the Republic of Bashkortostan Interdistrict Center "Family". The concept of the project activity of the institution consists in the development and implementation of the technology of social rehabilitation "Safe Childhood", the purpose of which is to implement a set of measures aimed at preventing deviant behavior, socialization and adaptation of minors who have encountered difficulties.

Keywords: family distress, social orphanhood, social rehabilitation, innovative technology, families with children and minors who find themselves in a difficult life situation and socially dangerous situation

На сегодняшний день социальное сиротство остается одной из самых актуальных и сложных мировых социальных проблем, гуманистические идеи для решения которой заложены в Международной Конвенции Организации Объединенных Наций о правах ребенка.

Обеспечение детского благополучия является важнейшей задачей социальной политики любого государства. В российском обществе наблюдается процесс трансформации, закономерно сопровождающийся изменением важнейших социальных институтов. В настоящее время отмечается кризисное состояние такого важного социального института как семья. По данным ежегодного доклада Министерства труда и социальной защиты

Российской Федерации «О положении детей и семей, имеющих детей, в Российской Федерации за 2020 год» увеличилось количество выявленных семей, находящихся в социально опасном положении (2020 г. – 745; 2019 г. – 625) [1].

Кроме того, демографические явления в России на протяжении последних десятилетий оказывают негативное влияние на развитие института семьи. В 2020 году родилось на 44,6 тыс. детей меньше, чем в 2019 году (2020 г. – 1 436,5 тыс. детей; 2019 г. – 1 481,1 тыс. детей; 2018 г. – 1 604,3 тыс. детей). Общий коэффициент рождаемости в 2020 году снизился до 9,8 родившихся на 1 000 человек населения (2019 г. – 10,1 родившихся на 1 000 человек населения; 2018 г. – 10,9 родившихся на 1 000 человек населения; 2017 г. – 11,5 родившихся на 1 000 человек населения). Кроме того, значительно снизилось число заключаемых браков по сравнению с 2019 годом и составило 770,9 тыс. (2019 г. – 950,2 тыс. браков; 2018 г. – 893,0 тыс. браков; 2017 г. – 1 049,7 тыс. браков; 2016 г. – 985,8 тыс. браков) [1].

В целях профилактики семейного неблагополучия и социального сиротства в регионах России проводится комплексная межведомственная работа по оказанию социальной помощи семьям с детьми. Министерством семьи, труда и социальной защиты населения Республики Башкортостан ежегодно осуществляется мониторинг семей с детьми, нуждающихся в социальных услугах. За 2020 год количество поступившей информации об обстоятельствах, обуславливающих нуждаемость семьи в предоставлении социального сопровождения, составило 4144, принято на социальное сопровождение 3540 семей, в состав которых входит 14696 человек, включая 9133 ребенка. Всего с учетом находящихся на социальном сопровождении с 2019 года в 2020 году проведена работа с 6428 семьями, включающими 26525 человек, в том числе 16517 детей, что выше уровня 2019 года на 1859 семей [2].

Таким образом, отмечается рост в нуждаемости в социальных услугах семей и детей, что обуславливает оказание социальной помощи и поддержки, которая способствует повышению социальной ответственности родителей, профилактике жестокого обращения с детьми в семье, профилактике девиантных форм поведения среди несовершеннолетних и родителей, повышению правовой компетентности семей, воспитывающих детей.

Экстренную помощь детям, находящимся в трудной жизненной ситуации, путем реализации мероприятий, связанных с их ранней социальной реабилитацией, оказывают межрайонные центры "Семья", в составе которых функционируют службы семьи и социальные приюты для детей и подростков.

По данным статистической отчетности Министерства семьи, труда и социальной защиты населения Республики Башкортостан отмечается рост в нуждаемости в социальных услугах семей, имеющих детей. В 2020 году социальные услуги в организациях социального обслуживания семьи и детей получили 381251 человек, что на 37 % больше, чем в 2019 году (в 2019 году – 278,6 тыс. человек) [2]. В результате была оказана социальная помощь и поддержка, которая способствовала повышению социальной ответственности родителей, профилактике жестокого обращения с детьми в семье, профилактике девиантных форм поведения среди несовершеннолетних и родителей, проведена работа по повышению правовой компетентности семей, воспитывающих детей. Данный рост обусловлен расширением перечня предоставляемых гражданам услуг, а также за счет расширения работы с семьями и детьми путем открытия новых служб семьи в районах республики.

Одним из важных условий осуществления целенаправленной работы по профилактике социального сиротства и семейного неблагополучия семьи и детей, находящихся в трудной жизненной ситуации, является реализация инновационных проектов, что позволяет внедрить эффективные технологии работы с семьей. Учитывая данные обстоятельства специалистами государственного бюджетного учреждения Республики Башкортостан Межрайонный центр "Семья" (далее – учреждение) разработана и реализуется инновационная технология социальной реабилитации воспитанников "Безопасное детство" (далее – технология социальной реабилитации), цель которой состоит в реализации комплекса мер,

направленных на профилактику девиантного поведения, преступности и правонарушений несовершеннолетних, а также социализацию и адаптацию несовершеннолетних, оказавшихся в трудной жизненной ситуации и социально опасном положении, а также выпускников учреждений интернатного типа.

Технология социальной реабилитации разработана на основе комплексной программы, которая направлена на повышение эффективности системы по реализации комплекса мер, способствующих реабилитации и адаптации несовершеннолетних, оказавшихся в трудной жизненной ситуации и социально опасном положении, и выпускников учреждений интернатного типа, а также сосредоточена на координации усилий с учреждениями, призванными обеспечить социальное сопровождение несовершеннолетних [3].

В процессе реализации технологии социальной реабилитации особое место занимает банк инновационных реабилитационных программ и методик (далее – банк инновационных технологий), который призван расширить спектр предоставления социальных услуг, а также осуществить работу, направленную на решение проблем каждого ребенка с учетом индивидуальных, психологических и культурных особенностей детей.

В реализации технологии социальной реабилитации целевой группой явились следующие категории детей – воспитанников учреждения в возрасте от 3 до 18 лет:

- несовершеннолетние, оказавшиеся в трудной жизненной ситуации;
- несовершеннолетние, оказавшиеся в социально опасном положении, в том числе:
 - несовершеннолетние, употребляющие психоактивные вещества;
 - несовершеннолетние, склонные к совершению правонарушений или вступившие в конфликт с законом;
- выпускники учреждений интернатного типа.

Механизм реализации технологии социальной реабилитации предполагает реализацию 5 основных этапов: организационно-методический, диагностический, реализационный, конструирующий, аналитический. На организационно-методическом этапе специалисты учреждения занимаются созданием и подготовкой организационно-методических условий, способствующих реализации комплекса мер технологии. Диагностический этап включает проведение входящей диагностики воспитанников целевой группы. Реализационный этап представляет собой содержание реабилитационного процесса, направленного на решение проблем детей разных возрастов – дошкольников, младших школьников, подростков и ребят юношеского возраста, и состоящего из трех видов услуг: социально-педагогические, педагогические, социально-психологические.

Раздел программы "Социально-педагогическая реабилитация детей и подростков" направлен на создание оптимальных условий для успешной социализации и интеграции в обществе детей, нуждающихся в государственной защите, а также устранение последствий, причин и условий, представляющих опасность для жизни или здоровья детей. В рамках реализации данного раздела социальный педагог осуществляет мероприятия, направленные на формирование правовой грамотности, пропаганду здорового образа жизни, профилактику девиантного и аддиктивного поведения у детей и подростков, а также профориентационную работу с ребятами подросткового и юношеского возраста.

Цель раздела "Педагогическая реабилитация детей и подростков" – формирование картины мира средствами развития коммуникативно-речевых навыков, а также воспитание – нравственное, трудовое, физическое, физическое, правовое, гражданское, патриотическое – и развитие детей. Достижение поставленной цели предполагает включение педагога в работу, способствующую социально-личностному развитию детей, что неразрывно связано с общими процессами его интеллектуального, эмоционального, эстетического, физического и других видов развития. В связи с этим программа предусматривает в организации помощи детям в обретении веры в себя и свои силы, чувства собственного достоинства, помогает раскрыть способности, удовлетворить интересы, оценить самого себя и других людей, найти оптимальные варианты взаимоотношений с взрослыми и сверстниками, а также выбрать

приемлемую форму поведения, реализовать свои физические и духовные потребности, возможности, и в этом найти источники самосовершенствования и самореабилитации.

Цель раздела "Социально-психологическая реабилитация детей и подростков" – профилактика, коррекция отклонений в развитии, поведении, деятельности и общении, содействие в восстановлении механизмов социальной адаптации, а также работа с семьей и оказание консультационной помощи родителям, находящимся в социально опасном положении. В рамках осуществления психологической помощи и поддержки с детьми проводятся мероприятия по психокоррекции личностных проблем, познавательной и коммуникативной сфер личности, формированию нравственных качеств детей и подростков, а также профессиональному самоопределению лиц юношеского возраста, а также оказывается психологическая помощь родителям.

Представленные цели разделов комплексной программы позволяют утверждать, что в ней учтены все аспекты реабилитационного процесса, необходимого для оказания комплексной помощи и поддержки детям, оказавшимся в трудной жизненной ситуации и нуждающимся в услугах социозащитных учреждений.

Конструирующий этап в виде применения специалистами учреждения банка инновационных технологий призван дополнять реабилитационный процесс, учитывая не только возрастные характеристики детей, но и их индивидуальные, психологические и культурные особенности.

Основываясь на накопленном опыте учреждения, разработки и реализации специалистами программ и методик работы, мы пришли к идее создания банка инновационных технологий. Банк представляет собой подборку актуальных программ социальной реабилитации, ориентированный на различные категории несовершеннолетних: несовершеннолетние с нарушениями детско-родительских отношений; несовершеннолетние, оказавшиеся в трудной жизненной ситуации и социально опасном положении; несовершеннолетние, проходящие реабилитацию в учреждениях социального обслуживания семьи и детей; выпускники интернатных учреждений.

Банк содержит как собственные разработки специалистов учреждения, так и технологий, разработанных и апробированных в других регионах, но новые конкретно для учреждения и ставшие частью процесса социальной реабилитации.

Представленный механизм позволяет сформировать целостное видение о сущности и содержании технологии социальной реабилитации. Главная особенность данной технологии заключается в том, что содержание комплексной программы и банка инновационных программ может пополняться новыми составляющими с учетом современных тенденций в сфере социального обслуживания семьи и детей.

Участниками реализации технологии социальной реабилитации являются воспитатели, педагоги-психологи, социальные педагоги, работающие в учреждении.

Одним из инструментов практического решения проблем семейного неблагополучия и социального сиротства является не только реализация плана реабилитационных мероприятий с применением социально-педагогических технологий и практик других регионов, авторских программ специалистов учреждения, а реализация дистанционной формы сопровождения семей и детей. В учреждении действует обширная сеть социальных контактов, которая включает взаимодействие при помощи различных интернет-ресурсов, семьи с детьми приглашаются на семейные выходные, в детско-родительские клубы и другие значимые мероприятия учреждения. В целях повышения эффективности сопровождения воспитанников в стационарных отделениях применяется технология наставничества. За каждым поступившим ребенком закрепляется наставник из числа специалистов отделения. На протяжении социальной реабилитации наставники совместно с воспитанниками собирают индивидуальное портфолио личных достижений. В портфолио представлены блок психологической работы – это результаты диагностик, коррекционных занятий, блок реабилитационной и творческой работы – это значимые результаты отдельных занятий, дипломы, грамоты, сертификаты, фотоматериал с занятий, различных мероприятий.

Портфолио личных достижений служит стимулом для развития индивидуальных, личностных качеств ребенка, повышает его мотивацию к активным действиям, пробуждает стремление к познанию новых вершин, что в совокупности оказывает положительное влияние на характер ребенка, формирует внутренний стержень. Личное портфолио ребенка помогает родителям и ближайшим родственникам, специалистам образовательных учреждений и т.д., открыть для себя новые качества ребенка, тем самым повышая мотивацию на преодоление возникших трудностей, конфликтов в детско-родительских отношениях и пр. Наставники не только отслеживают динамику процесса социальной реабилитации воспитанника, но и поддерживают связь с выпускниками и их семьями.

Деятельность учреждения выстроена в единой системе взаимодействия с медицинскими, образовательными учреждениями, общественными, благотворительными и некоммерческими организациями, волонтерскими объединениями и движениями, а также неравнодушными частными лицами.

Совместно с организациями, учреждениями и заинтересованными людьми используются различные формы включения семей с детьми, воспитанников в коллективную, творческую, трудовую деятельность. В процессе дети и их родители, родственники усваивают новые способы поведения, социальные роли.

В целях формирования у детей и подростков нравственных качеств, представлений об общечеловеческих ценностях, здоровом образе жизни, обучения навыкам социально-поддерживающего и развивающего поведения во взаимоотношениях с близкими людьми, друг с другом, обществом в целом составлен и реализуется план работы по организации занятости воспитанников. В план включены мероприятия, экскурсии, посещение кинотеатров, музеев, выставок, экскурсий по памятным местам, конкурсы различного уровня, встречи со специалистами других учреждений и значимыми людьми Республики Башкортостан и других регионов России.

Одним из важных условий в решении вопросов профилактики семейного неблагополучия и социального сиротства является информационная кампания, в рамках которой осуществляется информирование общества о форме работы учреждения с семьями и детьми. Деятельность учреждения широко освещается не только в региональных средствах массовой информации, но и на федеральных интернет-ресурсах на сайте Уполномоченного по правам ребенка в Российской Федерации.

Ведется целенаправленная работа по привлечению волонтеров из числа различных общественных и государственных организаций, частных лиц и молодежных движений к оказанию социально-реабилитационных услуг несовершеннолетним, что способствует повышению эффективности оказания адресной помощи и поддержки несовершеннолетних и их семей.

В ходе реализации комплексной программы в учреждении моделируются ситуации для нового социального опыта, сферы успешной деятельности воспитанников, семей с детьми, оказавшихся в трудной жизненной ситуации и социально опасном положении; создается микросреда с измененными отношениями, ситуацией успеха, организуется диалог сотрудничества, оказывается помощь в разблокировке позитивных эмоций; создаются условия для творчества. Используются различные формы работы с родителями и ближайшим окружением: беседы, дискуссии, консультации, родительские собрания, семейные ужины, работа с психологом в детско-родительском клубе, участие в семейных выходных, вовлечение родителей в традиционные праздники учреждения.

Устойчивые положительные результаты, получаемые из года в год доказывают эффективность реализации инновационной деятельности в учреждении, однако необходимо проводить комплексную работу по самообразованию педагогических работников учреждения, организовать мероприятия, направленные на предупреждение профессионального выгорания специалистов, а также продолжить применение технологий в работе с семьями и детьми, пополнять банк инновационных технологий новыми методиками

и активно внедрять их в свою деятельность, передавать накопленный опыт молодым специалистам учреждения и новым сотрудникам.

Таким образом, реализация инновационной деятельности способствует значительным преобразованиям в сфере социального обслуживания семей и детей, находящихся в трудной жизненной ситуации, а также повышает эффективность социально-реабилитационной деятельности, направленной на преодоление существующих проблем.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ежегодный государственный доклад: Министерства труда и социальной защиты населения Российской Федерации «О положении детей и семей, имеющих детей, в Российской Федерации за 2020 год» [Электронный ресурс]. – М., [2021]. – Режим доступа: <https://mintrud.gov.ru/docs/1887>

2. Ежегодный информационно-статистический сборник: Министерства семьи, труда и социальной защиты населения Республики Башкортостан «Итоги деятельности в 2020 году и задачи на 2021 год» [Электронный ресурс]. – Уфа, [2021]. – Режим доступа: <https://mintrud.bashkortostan.ru/upload/uf/69c/2020-Itogovyy-sbornik.pdf>

3. Комплексная программа социальной реабилитации воспитанников социальных приютов Республики Башкортостан, нуждающихся в социальных услугах [Текст]: монография / Е.А. Плеханова, А.Ф. Фазлыева. – Уфа: изд-во «Мир печати», 2015. – 300 с.

REFERENCES

1. Ezhegodnyj gosudarstvennyj doklad: Ministerstva truda i social'noj zashchity naseleniya Rossijskoj Federacii «O polozhenii detej i semej, imeyushchih detej, v Rossijskoj Federacii za 2020 god» [Elektronnyj resurs]. – M., [2021]. – Rezhim dostupa: <https://mintrud.gov.ru/docs/1887>

2. Ezhegodnyj informacionno-statisticheskij sbornik: Ministerstva sem'i, truda i social'noj zashchity naseleniya Respubliki Bashkortostan «Itogi deyatel'nosti v 2020 godu i zadachi na 2021 god» [Elektronnyj resurs]. – Ufa, [2021]. – Rezhim dostupa: <https://mintrud.bashkortostan.ru/upload/uf/69c/2020-Itogovyy-sbornik.pdf>

3. Kompleksnaya programma social'noj reabilitacii vospitannikov social'nyh priyutov Respubliki Bashkortostan, nuzhdayushchihsya v social'nyh uslugah [Tekst]: monografiya / E.A. Plekhanova, A.F. Fazlyeva. – Ufa: izd-vo «Mir pečati», 2015. – 300 s.

Информация об авторах

А.Ф. Фазлыева – кандидат педагогических наук, доцент.

Э.Р.Ахметьянова – магистрант.

Э.Р. Варикова – магистрант.

А.И. Богач – магистрант.

Information about the authors

A.F. Fazlyeva – Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor.

E.R.Akhmetyanova – Master's student.

E.R. Varikova – Master's student.

A.I. Bogach – Master's student.

Шаура Рашитовна Шакурова¹, Светлана Айратовна Гареева², Миляуша Амировна Кусябаева³, Фанис Фуатович Худайдаев⁴

^{1,2} Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия

³ Средняя образовательная школа д. Каабаково РБ

⁴ Гимназия с. Кармаскалы РБ

¹ sh-shaura@mail.ru

² gareeva.s.a@bspu.ru

³ Kabak1@mail.ru

⁴ school-3-kar@mail.ru

*Автор, ответственный за переписку: Шаура Рашитовна Шакурова,
sh-shaura@mail.ru*

СЕЛЬСКИЙ УЧИТЕЛЬ В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ ШКОЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПИЛОТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ)*

Аннотация. Социологическое исследование сельского учителя в контексте цифровизации школьного образования.

Ключевые слова. Цифровизация образования, метод фокус-групп, учителя сельских и малокомплектных школ

Shaura R. Shakurova¹, Svetlana A. Gareeva², Milyausha A. Kusyabaeva³, Fanis F. Khudaidatov⁴

^{1,2} Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla

³ Secondary educational school of the village of Kaabakovo RB

⁴ Gymnasia S. Karmaskaly RB

¹ sh-shaura@mail.ru

² gareeva.s.a@bspu.ru

³ Kabak1@mail.ru

⁴ school-3-kar@mail.ru

Corresponding author: Shaura R. Shakurova, sh-shaura@mail.ru

VILLAGE TEACHER IN THE CONTEXT OF DIDITALIZATION OF SCHOOL EDUCATION (BASED ON THE RESULTS OF A PILOT STUDY)

Abstract. Sociological study of a rural teacher in the context of digitalization of school education.

Keywords: digitalization of education, focus group method, village teachers teachers of ungraded schools

Введение

Цифровые и интернет технологии прочно вошли в нашу жизнь. Для изучения проблемы готовности сельских и малокомплектных школ к новым реалиям весной 2022 г. группа ученых Научно-исследовательского института стратегии развития образования БГПУ им. М.Акмуллы провела пилотное исследование среди учителей сельских и малокомплектных школ Кармаскалинского района Республики Башкортостан.

Методология и методы исследования

* Статья подготовлена в рамках Государственного задания Министерства просвещения РФ №073-03-2022-009/3 от 11 апреля 2022 г. на выполнение научно-исследовательских работ (далее – НИР) по теме «Исследование и разработка методических рекомендаций по применению современных цифровых и интернет технологий на примере сельских и малокомплектных школ в части обеспечения качественного образовательного процесса».

В данном исследовании были применены качественные методы, а именно, проведено две фокус-группы, в которых участвовало двадцать респондентов: учителя сельских школ, в том числе малокомплектных. Так же было взято два глубинных интервью у библиотекарей школ Кармаскалинского района Республики Башкортостан[†].

В результате исследования, был выявлен целый комплекс проблем, с которыми сталкиваются учителя сельской школы в процессе цифровизации:

- дефицит целевых средств на оплату программного обеспечения и поддержание работы обучающих платформ во время всего периода обучения;
- отсутствие стабильно работающего подключения компьютерной техники в сельских школах к сети Интернет;
- недостаток средств на поддержание компьютерной техники в рабочем состоянии и ее несвоевременное обновление.

В целом высокая мотивация учителей в плане повышения квалификации и IT компетенций связана с современными требованиями к образовательному процессу, поскольку пандемия COVID 19 и необходимость обучаться в дистанционном формате показали, что заинтересовать современных детей непросто, так же как и удержать процесс обучения на должном уровне. Учителям пришлось обучаться новым формам работы, осваивать новые программы и информационно-коммуникационные технологии, постоянно работая над повышением собственной компетентности, а цифровые ресурсы стали незаменимым педагогическими инструментом.

Как показало проведенное исследование, высоко оценивая возможности IT-технологий, учителя все же считают, что ими подменять урок нельзя, и использование разных платформ на уроке возможно не более 10-15 минут. Учителя, имеющие десятилетний опыт в начальной школе, утверждают, что дети лучше запоминают, когда произносят вслух и при этом пишут на доске, полагая, что современное преподавание должно сочетать современные методы преподавания с классическими. Респонденты особо отмечают специфику преподавания и работы в младших классах: в этом возрасте для развития мелкой моторики необходимо тактильное восприятие, а значит использование интерактивной доски полезно, но оно должно сочетаться с другими методами преподавания. При этом респонденты хотели бы, чтобы с введением полноценной цифровой образовательной среды не были утрачены и предыдущие наработки, например, чтобы в классах не было проблем с наглядными пособиями, атласами, таблицами, лабораторным оборудованием, чертежными инструментами, дидактическими материалами, они хотят иметь на уроках глобусы, контурные карты. Сейчас учителя вынуждены просить родителей покупать вышеперечисленное для полноценной работы с учащимися. С точки зрения респондентов, сочетание методов классического преподавания с передовыми цифровыми технологиями могло бы существенно дополнить процесс обучения и способствовать повышению уровня знаний учащихся.

В связи с необходимостью проходить обучение один раз в три года, учителя своевременно проходят курсы повышения квалификации, в том числе и направленные на формирование IT-компетенций. В ходе опроса было выявлено, что школьные учителя предпочитают бесплатные курсы и отдают предпочтение интерактивным очным курсам, считая заочную форму обучения в большей степени профанацией. Интересно, что большинство учителей отдает предпочтение тренингам, полагая, что они более эффективны и приближены к практике и позволяют овладеть необходимыми навыками. Учителя по ОБЖ полагают, что оказание первой помощи детям должно даваться в оффлайн формате на практике для прокачки необходимых навыков, от которых может зависеть жизнь школьника.

[†] По сути, глубинные интервью по мониторингу электронных библиотек можно считать несостоявшимися, поскольку в этих школах электронных библиотек нет.

Для эффективной работы учителям нужны новые эмоции, перезагрузка, интерактивное обучающее мероприятие, способное стать событием в их профессиональной жизни. Таким образом, для учителей сельских школ использование информационных технологий в образовательном процессе представляется важным и необходимым условием для современного образовательного процесса. Успешное использование технологий осложнено устаревшей техникой или ее отсутствием, а так же слабым интернет - трафиком, нехваткой технического оборудования и необходимостью оплачивать контент на образовательных платформах и ресурсах, что не позволяют сельским учителям эффективно использовать цифровые инструменты и технологии в процессе преподавания.

Учителя по-разному воспринимают свое профессиональное будущее. Часть респондентов не видят особых перспектив в профессии учителя, считая ее вымирающей. Они опасаются, что при всеобщей цифровизации образовательного процесса, роль учителя может нивелироваться и свестись к деятельности одного модератора на школу и нескольких модераторов в районе. Некоторые респонденты хотят поскорее уйти из школы, испытывая сложности в овладении цифровыми технологиями и предпочитая работать «по старинке», считая дни до пенсии. Однако исследование показало, что большинство респондентов - оптимисты, они уверены, что учителя будут нужны всегда, так же как и врачи, поскольку в сельской местности профессия учителя значима и уважаема. Респонденты надеются, что школы будут хорошо оснащены и получают современное оборудование, а доступ к сети интернет позволит в полной мере использовать ИКТ в педагогическом процессе, освободив учителя от отчетов и дежурств с термометрией.

В школах, в которых проводилось данное исследование, не имелось электронных библиотек, но в одной из них работала медиатека. Однако оценить работу медиатеки сложно, поскольку ее содержимое давно устарело, а у некоторых учителей нет ни компьютеров, ни ноутбуков для пользования материалами медиатеки. При этом учителя испытывают потребность в электронной библиотеке, поскольку покупка специализированной литературы по предмету не представляется возможной исходя из экономических соображений. В целом респонденты положительно оценивают работу библиотекарей, так как, благодаря их инициативности дети принимают участие в конкурсах рисунков и в других творческих конкурсах. Однако скудная оснащенность библиотечных фондов связана с тем, что они не пополнялись литературой десятки лет, поэтому в этих условиях пробуждать у учеников любовь к чтению довольно сложно. Учителя считают, что в условиях цифровизации в обязательном порядке нужно знакомить детей с современной художественной литературой. Библиотекари отмечают, что если в младших классах дети еще читают художественные книги, то в средних классах читателей намного меньше, а среди старшеклассников и вовсе нет тех, кто делает запрос на художественную литературу. Библиотекари полагают, что причина падения читательского интереса связана с бедностью библиотечного фонда, с отсутствием современной художественной литературы.

В результате проведенного исследования был сформулирован запрос учителей и библиотекарей. Они считают, что для успешной профессиональной деятельности им необходимо следующее:

- 1) техническое оснащение сельских школ, особенно малокомплектных (интернет с хорошей скоростью; современное оборудование);
- 2) создание электронных библиотек, их насыщение методической литературой;
- 3) помощь в укреплении книжного фонда библиотек современной детской литературой (республиканской и российской);
- 4) интерактивные тренинги, мастер - классы другие образовательные мероприятия и программы для учителей с выездом в школы районов РБ;
- 5) выезд в Уфу со специальной программой повышения квалификации для учителей с посещением инновационных площадок и культурной программой;
- 6) участие в мероприятиях, поднимающих статус учителя;

7) профориентационные встречи с представителями интересных профессий на базе школы;

8) профориентационные поездки выходного дня или в дни каникул, организованные для учащихся сельских и малокомплектных школ с посещением вузов, факультетов, инновационных лабораторий для помощи с выбором специальности и вуза.

Заключение.

Согласно проведенному исследованию использование цифровых и интернет технологий в образовательном процессе сельской школы должно включать в себя следующие основные компоненты:

- автоматизацию процесса управления образовательной организацией, в том числе электронный документооборот, создание информационно-аналитической системы, управление базами данных, электронное расписание, электронный дневник и т.д.;

- повышение квалификации педагогов, управленческого и обслуживающего персонала образовательной организации в области эффективного использования цифровых технологий и инструментов в профессиональной деятельности;

- обеспечение школьных библиотек качественной художественной литературой в бумажном формате (в том числе современной детской литературой);

- развитие библиотечных фондов, предусматривающих доступ не только к электронным ресурсам своей образовательной организации, но и к электронным фондам других библиотек и образовательных порталов;

- предоставление электронных методических разработок, в состав которых входит учебно-методический комплекс по преподаваемому предмету, учебно-методическая литература, учебно-наглядные пособия, дидактические и контрольно-измерительные материалы в сфере цифровых и интернет технологий.

В свою очередь, использование цифровых и интернет технологий сельскими учителями будет способствовать организации качественного образовательного процесса в сельских и малокомплектных школах. При этом использование личностно-ориентированного подхода, позволит обеспечить построение индивидуальной образовательной траектории для обучающихся, повысить интерес и познавательную мотивацию обучающихся и приведет к самостоятельной работе учащихся с цифровыми ресурсами.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Указ Президента Российской Федерации от 9 мая 2017 г. № 2032 «О Стратегии развития информационного общества в Российской Федерации на 2017-2030 годы» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201705100002.pdf>.

2. Постановление Правительства РФ от 26.12.2017 № 1642 (ред. от 29.03.2019) «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Развитие образования» (с изм. и доп., вступ. в силу с 12.04.2019). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://base.garant.ru/71848426/>.

3. Асадуллин Р.М., Антошкин В.Н, Левина И.Р., Сергиенко И.В., Фатхулова Д.Р., Мониторинг методического обеспечения применения современных цифровых и интернет-технологий в сельских и малокомплектных школах. Уфа: Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, 2021. 101 с.

4. Асадуллин Р.М., Амирова Л.А., Кудинов И.В. Педагогический вуз и сельская школа: грани сотрудничества в условиях цифровой трансформации образования. Уфа, 2021. 125 с.

5. Белановский С.А. Метод фокус-групп: Учеб. пособие для вузов Москва: Никколо-Медиа, 2001. 280 с.

6. Игнатъев В.П., Иванова А.С., Иванова М.Д. ИКТ-компетентность педагога как основа цифровой грамотности обучающихся // Современные проблемы науки и образования.

-2020. - № 2. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=29709>.

7. Шакурова Ш.Р., Камалова Г.Р. Цифровизация образования: анализ практик (сельская школа) //Сборник материалов XII Международной Грушинской социологической конференции “Общество в поисках баланса», 23-27 мая 2022, Москва, в печати.

8. Штейнберг В. Э., Фатхулова Д. Р., Жилина С. Ф. Совершенствование образовательного процесса сельских и малокомплектных школ новыми средствами цифровой дидактики // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Уфа: БГПУ, 2021. – № 3(60). – С. 230-235.

REFERENCES

1. Decree of the President of the Russian Federation of May 9, 2017 No. 2032 "On the Strategy for the Development of the Information Society in the Russian Federation for 2017-2030" [Electronic resource]. Access mode: <http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201705100002.pdf>.

2. Decree of the Government of the Russian Federation of December 26, 2017 No. 1642 (as amended on March 29, 2019) “On Approval of the State Program of the Russian Federation “Development of Education” (as amended and supplemented, entered into force on April 12, 2019). [Electronic resource]. Access mode: <https://base.garant.ru/71848426/>.

3. Asadullin R.M., Antoshkin V.N., Levina I.R., Sergienko I.V., Fatkhulova D.R. Monitoring of methodological support for the use of modern digital and Internet technologies in rural and small-class schools. Ufa: Bashkir State Pedagogical University. M. Akmully, 2021. 101 p.

4. Asadullin R.M., Amirova L.A., Kudinov I.V. Pedagogical university and rural school: facets of cooperation in the context of digital transformation of education. Ufa, 2021. 125 p.

5. Belanovsky S.A. Focus group method: Textbook for universities Moscow: Niccolo-Media, 2001. 280 p.

6. Ignatiev V.P., Ivanova A.S., Ivanova M.D. ICT-competence of a teacher as a basis for digital literacy of students // Modern problems of science and education. -2020. - No. 2. [Electronic resource]. Access mode: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=29709>.

7. Shakurova Sh.R., Kamalova G.R. Digitalization of education: analysis of practices (village school) // Collection of materials of the XII International Grushin sociological conference “Society in search of balance”, May 23-27, 2022, Moscow, in print.

8. Shteinberg V. E., Fatkhulova D. R., Zhilina S. F. Improving the educational process of village and small-grade schools with new means of digital didactics // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University. M. Akmulla. Ufa, BSPU, 2021. No. 3(60). - P. 230-235.

Информация об авторах

Ш.Р. Шакурова – кандидат филологических наук, старший научный сотрудник.

С.А. Гареева – кандидат биологических наук, начальник управления научной работы.

М.А. Кусябаева – директор школы.

Ф.Ф. Худайдатов – директор школы.

Information about the authors

S.R. Shakurova Candidate of Philological Sciences, Senior Research Officer.

S.A. Gareeva – Candidate of Biological Sciences, Head of the Department of Scientific Work.

M.A. Kusyabaeva – headmaster of the school.

F.F. Khudaydatov – headmaster of the school.

Шаура Рашитовна Шакурова¹, Ирма Рашитовна Тагариева², Дина Раульевна Фатхулова³

^{1, 2, 3} Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы,
Уфа, Россия

¹ sh-shaura@mail.ru

² Irma_levina@mail.ru

³ dina_fdr@mail.ru

*Автор, ответственный за переписку: Шаура Рашитовна Шакурова,
sh-shaura@mail.ru*

КОМПЛЕКСНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СЕЛЬСКОГО УЧИТЕЛЯ В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ ШКОЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ (ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ПИЛОТНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ)[‡]

Аннотация. Статья посвящена выявлению проблем сельского учителя, которые возникают в процессе работы в цифровом образовательном пространстве. Данные были получены в процессе социологического исследования сельского учителя в контексте цифровизации школьного образования.

Ключевые слова: Цифровизация образования, метод фокус-групп, учителя сельских и малокомплектных школ

Shaura R. Shakurova¹, Irma R. Tagarieva², Dina R. Fatkhulova³

^{1, 2, 3} Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia

¹ sh-shaura@mail.ru

² Irma_levina@mail.ru

³ dina_fdr@mail.ru

Corresponding author: Shaura R. Shakurova, sh-shaura@mail.ru

COMPLEX PROBLEMS OF RURAL TEACHERS IN THE CONDITIONS OF DIGITALIZATION OF SCHOOL EDUCATION (ACCORDING TO THE RESULTS OF A PILOT STUDY)

Abstract. The article is devoted to identifying the problems of rural teachers that arise in the process of working in the digital educational space. The data were obtained in the process of a sociological study of a rural teacher in the context of digitalization of school education.

Keywords: Digitalization of education, focus group method, teachers of rural and small schools.

Современный этап общественного развития характеризуется внедрением цифровых и интернет технологий во все сферы жизнедеятельности человека. В «Стратегии развития информационного общества в Российской Федерации на 2017-2030 годы», утвержденной указом Президента Российской Федерации от 9 мая 2017 г. № 203, главной целью ставится «создание условий для формирования в Российской Федерации общества знаний» [1].

[‡] Статья подготовлена в рамках Государственного задания Министерства просвещения РФ №073-03-2022-009/3 от 11 апреля 2022 г. на выполнение научно-исследовательских работ (далее – НИР) по теме «Исследование и разработка методических рекомендаций по применению современных цифровых и интернет технологий на примере сельских и малокомплектных школ в части обеспечения качественного образовательного процесса».

Документ ориентирует на освоение и внедрение информационных, цифровых и интернет технологий во все области жизни человека. В связи с этим сегодня актуальна задача работы с учителем нового уровня, способного организовать свою деятельность в новых «цифровых реалиях». Постановлением Правительства РФ от 26.12.2017 № 1642 утверждена государственная программа РФ «Развитие образования», которая содержит федеральный проект «Цифровая образовательная среда». Его целью становится «создание условий для внедрения к 2024 году современной и безопасной цифровой образовательной среды, обеспечивающей формирование ценности к саморазвитию и самообразованию у обучающихся образовательных организаций всех видов и уровней, путем обновления информационно-коммуникационной инфраструктуры, подготовки кадров, создания федеральной цифровой платформы» [2].

Сельский учитель в новых реалиях сталкивается с проблемой освоения новых цифровых и интернет технологий. Весной 2022 г. с группой учителей Кармаскалинского района Республики Башкортостан было проведено пилотное исследование на выявление проблем сельского учителя, который оказался в реалиях цифрового образовательного пространства.

В рамках пилотного исследования с применением качественных методов было проведено две фокус-группы, в которых участвовало двадцать респондентов: учителя сельских школ, в том числе малокомплектных. Так же было взято два глубинных интервью у библиотечарей школ Кармаскалинского района Республики Башкортостан[§].

В результате исследования, был выявлен целый комплекс проблем, с которыми сталкиваются учителя сельской школы в процессе цифровизации:

- дефицит целевых средств на оплату программного обеспечения и поддержание работы обучающих платформ во время всего периода обучения;
- отсутствие стабильно работающего подключения компьютерной техники в сельских школах к сети Интернет;
- недостаток средств на поддержание компьютерной техники в рабочем состоянии и ее своевременное обновление.

Среди сельских учителей и школьников большим успехом пользуются бесплатные образовательные платформы (такие как «Учи.ру», Яндекс-учебник). Учителя полагают, что функционал этих платформ учитывает детскую психологию и мотивирует школьников участвовать в олимпиадах, соревноваться друг с другом, получать грамоты и дипломы. Однако необходимость оплачивать использование обучающей платформы после окончания бесплатного тестового периода такой популярной платформы как «Учи.ру», приводит к тому, что сельские учителя и школьники вынуждены отказаться от ее дальнейшего использования, а это негативно сказывается на цифровизации сельской школы и тормозит формирование навыков самостоятельной работы сельских школьников. Аналогичная ситуация складывается и с техническими средствами: интерактивные доски используются лишь при наличии ограниченного бесплатного программного обеспечения, а скачивание программ на платной основе в сельских школах недоступно из-за отсутствия специально выделенных на это материальных средств.

Существующие проблемы с интернетом, особенно остро стоящие в малокомплектных школах (иногда его нет в отдельных кабинетах, а иногда имеют место и «временные перебои») осложняют работу учителей и в целом тормозят процессы цифровизации в сельской школе. Так же имеют место и проблемы с техникой. На сегодняшний день техника в исследуемых школах уже отработала свой ресурс, морально и технически устарела: интерактивные доски используются с 2013 года, ноутбуки с 2000-х годов. Кроме того, школы не в состоянии самостоятельно отремонтировать компьютерную технику, вышедшую из строя.

[§] По сути, глубинные интервью по мониторингу электронных библиотек можно считать несостоявшимися, поскольку в этих школах электронных библиотек нет.

Как выявило наше исследование, даже имеющейся устаревшей техники недостаточно: интерактивными досками в основном оснащены кабинеты начальных классов, однако также наблюдается и использование учителем телевизора из-за отсутствия интерактивной доски в начальных классах отдельных сельских школ. Учителя средних и старших классов открыты новым знаниям, готовы изучать новые технологии, соответственно хотят использовать интерактивные доски в образовательном процессе. Особо хочется отметить учителей физической культуры, которые на разных фокус-группах независимо друг от друга говорили о необходимости использования информационных технологий во время обучения своему предмету в целях сохранности здоровья детей и предотвращения травм: новые технологии обучения, которые предоставляет использование интерактивных досок, позволили бы детально проработать упражнения на теоретическом уровне, прежде чем ученики приступят к их выполнению на практике. Учителя высоко оценивают возможности использования цифровых технологий и в части онлайн-обучения, которые активно использовались во время удаленного обучения. Информационно-коммуникационные технологии особенно удобны при работе с «надомниками» (ОВЗ** и те, кто болеет больше месяца) и эффективны для выполнения домашних заданий, а также поиска дополнительного материала. Например, учителя отправляют школьникам учебный материал или ссылку на него для последующего обсуждения на уроке.

Учителя отмечают положительное влияние использования информационных технологий в образовательной деятельности, так как они способствуют формированию навыков составления презентаций, поиска учебной информации и самообразования. Таким образом, респонденты высоко оценивают возможности развития творческого мышления с помощью ИТ технологий и использование ИТ-технологий как инструмента для творческого развития и интеллектуального роста. Часто в пример приводится сайт «Учи.ру», на котором школьники в игровой форме обучаются азам программирования, что в дальнейшем может помочь ребенку определиться и подготовиться к поступлению в вуз на данный профиль. При этом, учителя считают, что использование детьми информационно-коммуникационных технологий должно проходить под строгим контролем взрослых, по крайней мере, до 9 лет во избежание просмотра нежелательного или деструктивного контента и формирования зависимости от электронных гаджетов. Учителя проводят соответствующую работу с родителями школьников, объясняя на родительских собраниях необходимость контроля контента, используемого их детьми. Учителя полагают, что родители как можно больше должны общаться со своими детьми, тогда интернет-ресурсы станут полезными в их интеллектуальном развитии, а дети не будут предпочитать виртуальный мир живому общению. Учителя с сожалением констатируют, что родители перекадывают всю ответственность за воспитание детей на педагогов и школу. Между тем, основное воспитание ребенок получает в семье, а школа обучает и развивает социальные навыки.

Цифровые технологии выполняют важную роль в образовательном процессе сельской школы, но вместе с тем имеется ряд проблем для их широкого применения в обучении, которые требуют тщательной проработки. Очень важно, чтобы цифровой образовательный процесс не был хаотичным, осуществлялся на научно-методологической основе и профессионально сопровождался, что возможно в рамках сотрудничества сельской школы и педагогического вуза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Указ Президента Российской Федерации от 9 мая 2017 г. № 2032 «О Стратегии развития информационного общества в Российской Федерации на 2017-2030 годы» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201705100002.pdf>.

** ОВЗ – ограниченные возможности развития

2. Постановление Правительства РФ от 26.12.2017 № 1642 (ред. от 29.03.2019) «Об утверждении государственной программы Российской Федерации «Развитие образования» (с изм. и доп., вступ. в силу с 12.04.2019). [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://base.garant.ru/71848426/>.
3. Игнатъев В.П., Иванова А.С., Иванова М.Д. ИКТ-компетентность педагога как основа цифровой грамотности обучающихся // Современные проблемы науки и образования. -2020. - № 2. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=29709>.
4. Р.М.Асадуллин, В.Н.Антошкин, И.Р.Левина, И.В.Сергиенко, Д.Р.Фатхулова, «Мониторинг методического обеспечения применения современных цифровых и интернет-технологий в сельских и малокомплектных школах», Уфа, 2021.
5. Асадуллин Р.М., Амирова Л.А., Кудинов И.В. Педагогический вуз и сельская школа: грани сотрудничества в условиях цифровой трансформации образования.- Уфа, 2021.
6. Асадуллин Р.М., Амирова Л.А., Сергиенко И.В. Научно-методическое сопровождение деятельности сельской школы в условиях цифровизации образования.– Воронеж, 2021.
7. Белановский С. Метод фокус-групп. – М. 2001.
8. Шакурова Ш.Р., Камалова Г.Р. Цифровизация образования: анализ практик (сельская школа) //Сборник материалов XII Международной Грушинской социологической конференции “Общество в поисках баланса», 23-27 мая 2022, Москва, в печати.

REFERENCES

1. Ukaz Prezidenta Rossijskoj Federacii ot 9 maya 2017 g. № 2032 «O Strategii razvitiya informacionnogo obshchestva v Rossijskoj Federacii na 2017-2030 gody» [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://static.kremlin.ru/media/acts/files/0001201705100002.pdf>.
2. Postanovlenie Pravitel'stva RF ot 26.12.2017 № 1642 (red. ot 29.03.2019) «Ob utverzhdenii gosudarstvennoj programmy Rossijskoj Federacii «Razvitie obrazovaniya» (s izm. i dop., vstup. v silu s 12.04.2019). [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <https://base.garant.ru/71848426/>.
3. Ignat'ev V.P., Ivanova A.S., Ivanova M.D. ИКТ-компетентность педагога как основа цифровой грамотности обучающихся // Современные проблемы науки и образования. -2020. - № 2. [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=29709>.
4. R.M.Asadullin, V.N.Antoshkin, I.R.Levina, I.V.Sergienko, D.R.Fathulova, «Monitoring metodicheskogo obespecheniya primeneniya sovremennogo cifrovyyh i internet-tekhnologij v sel'skih i malokomplektnyh shkolah», Ufa, 2021.
5. Asadullin R.M., Amirova L.A., Kudinov I.V. Pedagogicheskij vuz i sel'skaya shkola: grani sotrudnichestva v usloviyah cifrovoj transformacii obrazovaniya.- Ufa, 2021.
6. Asadullin R.M., Amirova L.A., Sergienko I.V. Nauchno-metodicheskoe soprovozhdenie deyatel'nosti sel'skoj shkoly v usloviyah cifrovizacii obrazovaniya.– Voronezh, 2021.
7. Belanovskij S. Metod fokus-grupp. – М. 2001.
8. SHakurova SH.R., Kamalova G.R. Cifrovizaciya obrazovaniya: analiz praktik (sel'skaya shkola) //Sbornik materialov XII Mezhdunarodnoj Grushinskoj sociologicheskoy konferencii “Obshchestvo v poiskah balansa», 23-27 maya 2022, Moskva, v pečati.

Информация об авторах

- Ш.Р. Шакурова** – кандидат филологических наук, доцент.
И.Р. Тагариева– доктор педагогических наук, доцент.
Д.Р. Фатхулова– кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

Sh.R. Shakurova – Candidate of Philological Sciences , Associate Professor.

I.R. Tagarieva – Doctor of Pedagogic Sciences, Associate Professor.

D.R. Fathulova – Candidate of Philological Sciences , Associate Professor.

Лариса Николаевна Голайденко¹, Вадим Борисович Сальников²

^{1,2} Башкирский государственный педагогический университет М.Акмиллы, Уфа, Россия

¹ *lngolaydenko@gmail.com*

² *asztlhjin@yandex.ru*

Автор, ответственный за переписку: Вадим Борисович Сальников,
asztlhjin@yandex.ru

МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ СТАТУС ФОРМ НАСТОЯЩЕГО ВРЕМЕНИ ГЛАГОЛА БЫТЬ (НА МАТЕРИАЛЕ ТОЛКОВЫХ СЛОВАРЕЙ РУССКОГО ЯЗЫКА)

Аннотация. Целью данного исследования является установление точного грамматического статуса форм настоящего времени глагола *быть*, особенно формы *есть*, активно употребляемой в современном русском литературном языке, путём рассмотрения актуальных авторитетных лексикографических и теоретических источников (толковых словарей, грамматического словаря, академической грамматики). Результатами исследования стало обобщённое и вместе с тем однозначное, претендующее на нормативное определение статуса формы *есть* и основы настоящего времени из системы форм и основ глагола *быть*.

Ключевые слова: толковые словари русского языка, морфология современного русского литературного языка, глагол *быть*, основа прошедшего времени глагола *быть*, основа настоящего времени глагола *быть*, основа будущего времени глагола *быть*, форма настоящего времени глагола *быть*.

Larisa N. Golaidenko¹, Vadim B. Salnikov²

^{1,2} *Bashkir State Pedagogical University n.a. M. Akmulla*

¹ *lngolaydenko@gmail.com*

² *asztlhjin@yandex.ru*

Corresponding author: Vadim B. Salnikov
asztlhjin@yandex.ru

MORPHOLOGICAL STATUS OF THE PRESENT FORMS OF THE VERB *BYT'* (BY THE MATERIAL OF EXPLANATORY DICTIONARIES OF THE RUSSIAN LANGUAGE)

Abstract. The purpose of this study is to establish the exact grammatical status of the present tense forms of the verb *byt'*, especially the form *jest'*, actively used in the modern Russian literary language, by considering relevant authoritative lexicographic and theoretical sources (explanatory dictionaries, grammatical dictionary, academic grammar). The results of the study were a generalized and at the same time unambiguous, claiming to be a normative definition of the status of the form *is* and the basics of the present tense from the system of forms and stems of the verb *byt'*.

Keywords: explanatory dictionaries of the Russian language, morphology of the modern Russian literary language, the verb *byt'*, the basis of the past tense of the verb *byt'*, the basis of the present tense of the verb *byt'*, the basis of the future tense of the verb *byt'*, the present tense of the verb *byt'*.

Глагол *быть* является одним из древнейших глаголов русского языка, так же, как древнерусского и праиндоевропейского языков – его прародителей. Высокая продолжительность существования данного глагола в языке и длительное функционирование его в активном лексическом запасе носителей предопределяют его лексико-семантические и морфологические особенности. В частности, глагол *быть* обладает большим количеством лексических значений (например, 12 в «Большом толковом словаре русского языка» под редакцией С.А. Кузнецова), участвует в образовании грамматических форм (будущего сложного времени типа *будут читать*, страдательного залога от глаголов совершенного вида типа *была прочитана*, «русского плюсквамперфекта» типа *зашёл было* и других), очень часто выражает грамматическое значение словосочетаний, входя в состав сложного именного сказуемого (*был готов к студенческой жизни, будет учителем*), а также нередко образует свои формы по архаичным моделям или супплетивным способом.

Важнейшей особенностью русского глагола *быть* с точки зрения формообразования является наличие у него трёх основ (без учёта отрицательных форм). Сами по себе глаголы, имеющие три формообразующие основы, не представляют собой исключение в современном русском литературном языке: ряд глаголов, регулярно употребляемых носителями языка в речи, имеет три основы, а именно основу инфинитива, основу прошедшего времени и основу настоящего времени (например, *взнуть*: *взну-* – *вя-* – *вян-*; *плести*: *плес-* – *пле-* – *плет-* и так далее) [9]. Однако только глагол *быть* обладает набором трёх основ, заключающим в себе основу инфинитива / прошедшего времени, основу настоящего времени и основу будущего времени. На сегодняшний день в русском литературном языке данные основы функционируют следующим образом.

1. *Основа инфинитива / прошедшего времени БЫ-*.

От неё образуются:

- форма прошедшего времени: *бы-л-а*;
- форма сослагательного наклонения: *бы-л бы*;
- действительное причастие прошедшего времени: *бы-ви-ий*;
- устаревшее деепричастие прошедшего времени: *бы-в(ши)*.

2. *Основа настоящего времени ЕС- / С-*.

Данная основа является архаичной, непродуктивной. От основы настоящего времени образуются:

- форма настоящего времени: *ес-ть, с-уть*;
- действительное причастие настоящего времени: *с-уц-ий*; ныне данное причастие является устаревшим и часто подвергающимся переходу в другие части речи (например, в словосочетаниях типа *суцый кошмар* данное причастие адъективируется, т. е. приобретает морфологические признаки прилагательного).

3. *Основа будущего времени БУД-*.

Эта основа является продуктивной, поскольку при спряжении глаголов, исторически произведённых от *быть* приставочным способом, используется именно она (*забыть* – *забуду, забудешь*; *прибыть* – *прибуду, прибудешь* и так далее); от неё образуются:

- форма простого будущего времени: *буд-ут* (причём это единственный глагол несовершенного вида, имеющий простое будущее время);
- форма императива: *будь(те)*;
- деепричастие настоящего времени: *буд-учи*;
- действительное причастие будущего времени: *буд-уц-ий* (впрочем, данное причастие также квалифицируется как другая часть речи в предложениях типа *Сегодня мы изучим будущее^{ИП} время глагола; Наше будущее^{ИС} полно неизвестности; Будущая^{ИП} контрольная работа требует серьёзной подготовки* – хотя в последнем случае не будет ошибочной и квалификация этого слова как причастия).

Помимо указанных основ, также у глагола *быть* можно выделить особую отрицательную основу настоящего времени *нет*: ср. *Здесь никого нет* – *Здесь никого не было* – *Здесь никого не будет*. Поскольку описание парадигмы отрицательных форм не

является целью настоящего исследования и трактовка слова *нет* в подобных предложениях как глагольной формы не общепризнана, мы не указываем данную основу в приведённом перечне.

Из вышеизложенного можно сделать вывод, что глагол *быть* имеет атематическую систему словоизменения, избыточную проявлением супплетивизма и не встраивающуюся ни в одну существующую парадигму русского языка, что, кстати, является редкостью для русской грамматики, поскольку даже бóльшая часть неправильных глаголов спрягается по парадигме либо I–II спряжений, либо по смешанной парадигме, включающей в себя флексии I–II спряжений (*хотеть, бежать, чтить*, частично *съесть, дать* и другие).

Если морфологический статус форм прошедшего и будущего времён глагола *быть* на сегодняшний день определяется достаточно чётко, то его формы настоящего времени трактуются исследователями неоднозначно. Большинство из учёных сходится в том, что глагол *быть* утратил исконную парадигму спряжения в настоящем времени и выделение форм, производных от основы настоящего времени, – как и выделение самой основы настоящего времени *ес-* / *с-* – неактуально с синхронической точки зрения. Так, слово *сущий* в современном русском литературном языке (за исключением случаев стилизации или архаизации речи) практически не употребляется как причастие настоящего времени; соотношение же личных форм *есть* и *суть* не позволяет выделить в них окончания *-ть* и *-уть* соответственно: ни в одном другом русском глаголе не присутствуют такие окончания.

Если языковеды едины в определении статуса древнего спряжения глагола *быть* в настоящем времени, то в определении парадигмы настоящего времени *быть*, по которой данный глагол изменяется ныне, в современной науке ведутся споры. В учебниках, словарях и справочниках по русскому языку как формы настоящего времени выделяются слова *есть* и *суть*, реже дополняемые архаичными формами *есмь, еси* и другими. Квалификация этих форм (в особенности наиболее употребительной *есть*) весьма противоречива и разнообразна. Чтобы выявить общие представления о статусе проблемных форм и о спряжении глагола *быть* в настоящем времени вообще, мы предприняли попытку изучить морфологический статус форм настоящего времени глагола *быть* на материале нормативных лексикографических и теоретических источников:

- 1) толковых словарей современного русского литературного языка:
 - «Краткого толкового словаря русского языка» под редакцией П.Е. Стояна (1913);
 - «Толкового словаря русского языка» под редакцией Д.Н. Ушакова (1935–1940);
 - «Словаря русского языка» под редакцией С.И. Ожегова (1949);
 - «Большого толкового словаря русского языка» под редакцией С.А. Кузнецова (1998);
 - «Современного толкового словаря русского языка» в 3-х томах под редакцией Т.Ф. Ефремовой (2005–2011);
 - «Малого академического словаря» под редакцией А.П. Евгеньевой (1999);
- 2) «Грамматического словаря русского языка» А.А. Зализняка (1980);
- 3) «Русской грамматики» (1980).

Исследование парадигмы настоящего времени глагола *быть* на основе вышеперечисленных источников проходило в следующей последовательности:

- 1) анализ морфологического и стилистического статуса форм настоящего времени в словарной статье *быть*;
- 2) анализ морфологического и стилистического статуса форм настоящего времени в статьях, посвящённых конкретным формам исследуемого глагола (преимущественно в статьях о формах *есть* и *суть*);
- 3) выделение парадигм настоящего времени из каждого нормативного источника;
- 4) обобщение полученных сведений и представление полной парадигмы настоящего времени, составленной с опорой на все исследованные научные источники.

Для удобства восприятия мы представим полученные данные в виде таблицы, а затем выведем искомую полную парадигму.

В тексте словарных статей, посвящённых глаголу *быть*, мы обнаруживаем описание следующих форм настоящего времени:

- «Краткий толковый словарь русского языка» под редакцией П.Е. Стояна: *есмь, есть, суть*;
- «Толковый словарь русского языка» под редакцией Д.Н. Ушакова: *есмь, есть, суть*;
- «Словарь русского языка» под редакцией С.И. Ожегова: *есть, суть*;
- «Большой толковый словарь русского языка» под редакцией С.А. Кузнецова: *есть, суть*;
- «Современный толковый словарь русского языка в 3-х томах» под редакцией Т.Ф. Ефремовой: *есть, суть*;
- «Малый академический словарь»: *есть, суть*;
- «Грамматический словарь русского языка» А.А. Зализняка: *есть, суть*;
- «Русская грамматика» (1980): *есть, суть*.

Отсюда очевидно: парадигма спряжения глагола *быть* в настоящем времени представлена только двумя формами *есть* и *суть*. Что касается формы *есмь*, то лишь словарь под редакцией П.Е. Стояна, составленный и опубликованный в дореволюционный период, никак не оговаривает её статус. Учитывая, что форма *есмь* приведена в нём отдельной статьёй (другие формы типа *еси, есмы* в словаре не представлены вообще) и что в качестве иллюстрации функционирования этой формы приводится библеизм (*Аз есмь Господь Бог твой...*), можно сделать вывод, что форма *есмь* присутствует в словаре как архаичная, вышедшая из употребления и нуждающаяся в дополнительном разъяснении. Более современный «Толковый словарь русского языка» под редакцией Д.Н. Ушакова тоже приводит статью с формой *есмь*, но здесь эта форма сопровождается указанием «вышедшее из употребления» [11] (кроме того, в словаре не приводится ни одного примера употребления формы *есмь* в речевом контексте). Таким образом, с опорой на сведения из источников можно выделить две функционирующие в современном русском литературном языке формы настоящего времени глагола *быть*, а именно *есть* и *суть*.

Если проанализированные нами словари и грамматика единогласны в признании наличия упомянутых форм, то их грамматическая характеристика совпадает далеко не во всех нормативных источниках. Анализ морфологического и стилистического статуса данных форм в словарных статьях можно представить в виде обобщающей таблицы (см. Таблицу 1).

Таблица 1.

Словарная характеристика глагола «быть» и его форм

Источник	Статус формы <i>есть</i> в статье <i>быть</i>	Статус формы <i>есть</i> в статье <i>есть</i>	Статус формы <i>суть</i> в статье <i>быть</i>	Статус формы <i>суть</i> в статье <i>суть</i>
«Краткий толковый словарь русского языка» П.Е. Стояна	-	3 л. ед. ч.	-	не указан, контекстуально 3 л. мн. ч.
«Толковый словарь русского языка» Д.Н. Ушакова	3 л. ед. ч.	3 л. ед. ч., может также иметь значения 1 и 2 л.	3 л. мн. ч.	3 л. мн. ч.
«Словарь русского языка» С.И. Ожегова	3 л. ед. ч.	3 л. ед. ч., может также иметь значения 1 и 2 л.	3 л. мн. ч.	3 л. мн. ч.
«Большой толковый словарь русского языка» С.А. Кузнецова	3 л. ед. ч.	неизменяемая связка	3 л. мн. ч.	3 л. мн. ч., возможно 3 л. ед. ч.

«Современный толковый словарь русского языка в 3-х томах» Т.Ф. Ефремовой	-	неизменяемая связка	-	3 л. мн. ч.
«Малый академический словарь»	3 л. ед. ч.	3 л. ед. ч., может также иметь значения 1 и 2 л.	3 л. мн. ч.	3 л. мн. ч., возможно 3 л. ед. ч.

Сопоставление вариантов квалификации форм *есть* и *суть* в словарной статье *быть* и в статьях о соответствующих словоформах позволяет сделать интересные выводы.

Во-первых, практически все составители словарей единогласно квалифицируют форму *суть* либо как книжную, либо как устаревшую, либо, что чаще всего, как и книжную, и устаревшую одновременно (ср. схожие оценки в «Грамматическом словаре русского языка»: «<...> в научном и архаизованном языке 3 мн. также *суть*» [4; 652]. То же в «Русской грамматике» (1980): «Форма *суть* употребительна как вспомогательный глагол в официальной, научной или архаизированной речи» [7; 661]). Из этого вытекает, что форма *суть* является стилистически ограниченной и постепенно выходит из парадигмы глагола *быть*. Форма *есть* только Д.Н. Ушаковым определяется как устаревшая и книжная, остальные исследователи не выделяют её как стилистически ограниченную и не сопровождают её какими-либо пометами (ср. в «Грамматическом словаре русского языка»: «Для всех лиц и чисел форма *есть*...» [4; 652]; в «Русской грамматике» (1980): «Форма *есть*, вследствие утраты других форм наст. вр. гл. *быть*, употребляется <...> в знач. всех лиц ед. и мн. ч.» [7; 661]). Следовательно, словоформа *есть* является стилистически нейтральной и сохраняет свой статус активной формы глагола *быть*.

Во-вторых, форма *есть* традиционно квалифицируется как личная, обладающая значением 3-го л. ед. ч. Так же она определяется и в исследованных источниках, но это касается только статуса формы *есть*, которая указывается в словарной статье, посвящённой глаголу *быть*. Во всех словарных статьях «*быть*» форма *есть* трактуется как изменяемая форма 3-го л. ед. ч. Но определение словоформы *есть*, вынесенной в отдельную словарную статью, почти всегда содержит указание либо на неизменяемость (то есть неспособность спрягаться по лицам и числам), либо на возможность иметь значение другого лица и числа. Как форма, неизменяемая по лицам, *есть* активно функционирует в художественных текстах. «Толковый словарь русского языка» Д.Н. Ушакова приводит примеры из художественной прозы, содержащие в себе форму *есть*, которая выступает в значении 1-го, 2-го и 3-го л. ед. и мн. ч.: *Вы думаете обо мне лучше, чем я есть; Пренесчастнейший ты есть зверь; Что есть истина?; Разве на себя в зеркало посмотреть, каковы мы есть красавцы?; Мне всё равно, есть ли вы на свете, нет ли вас; Каковы должны быть результаты, мы видим по тому, какие они есть* [11]. Получается, что статус формы *есть* в статье о глаголе *быть* отражает устоявшуюся (диахроническую) морфологическую трактовку, а статус той же формы в одноимённой статье – современную (синхроническую). Поскольку форма *есть* активно выражает значения 1-го, 2-го и 3-го л. ед. и мн. ч., будучи включённой в классические художественные тексты, можно говорить о правомерности, допустимости подобного употребления слова *есть*. Из этого следует вывод, что глагол *быть* в настоящем времени утратил способность изменяться по лицам и числам, а следовательно, перестал обладать словоизменительными категориями лица и числа. Подобное заключение несколько не противоречит сведениям из академической «Русской грамматике» (1980) («Форма *есть*, вследствие утраты других форм наст. вр. гл. *быть*, употребляется не только в знач. 3 л. ед. ч., но и в знач. всех лиц ед. и мн. ч.» [7; 661]) и «Грамматического словаря русского языка» А.А. Зализняка («Для всех лиц и чисел форма *есть*...» [4; 652]), причём следует отметить, что только последний труд официально и уверенно закрепляет статус формы *есть* как неизменяемой в современной русской грамматике.

В-третьих, толковые словари русского языка неоднозначно трактуют статус формы *суть*. Как и в случае с квалификацией формы *есть*, диахроническая трактовка формы *суть* как носящей значение исключительно 3-го л. мн. ч. представлена внутри статьи о глаголе *быть*. В статье же, посвящённой исключительно словоформе *суть*, также преобладает суждение о заключении в этом слове значения 3-го л. мн. ч. Но некоторые источники указывают на способность этой формы приобретать значение 3-го л. ед. ч. – и, более того, приводят соответствующие примеры: *Это письмо не суть угроза* [5]; *Сие не суть угроза, но предупреждение* [8]. Можно утверждать, что в подобных случаях форма *суть* утрачивает значение мн. ч., сохраняя при этом значение 3-го л.

Любопытно заметить определённую параллель в историческом развитии форм 3-го л. настоящего времени глагола *быть*. Э.Д. Головина, изучавшая особенности употребления слов *суть* и *есть*, отмечает, что «данные грамматические элементы в ходе развития русского языка обособились от всей системы глагольных форм вследствие утраты форм 1-го и 2-го лица» [2; 60]. К подобным выводам пришёл в своё время и В.В. Виноградов. В статье «Суть» из монографии «История слов» учёный указал на сложные морфологические процессы внутри слова *суть*, начавшиеся после утраты форм 1-го и 2-го л. настоящего времени глаголом *быть*. В частности, слово *суть* раньше так же, как и форма *есть* сегодня, могло выражать значение 1-го, 2-го и 3-го л. ед. и мн. ч.: «„Суть“<...> он вставлял везде, где не знал, что сказать или написать; так, он говорил, например: ты *не суть* еще барин; мы *не суть* великие люди, – заменяя этим неупотребительное *еси* и *есьмы*, и был уверен, что выразился весьма искусно» [1]. Обе формы примерно в одинаковый временной промежуток подверглись субстантивации: «Необходимо также отметить в русских народных говорах употребление формы *есть* в значении имени существительного» [1]. Все эти факты говорят о наличии сложных отношений между формами 3-го л. настоящего времени глагола *быть*, поэтому совпадение функций обеих форм в речи носителей русского языка видится вполне закономерным.

В завершение рассуждения о форме *суть* отметим, что если форма *есть* трактуется в статье *быть* диахронически, а в статье *есть* синхронически, то в случае со словом *суть* ситуация несколько отличается: в статье *быть* форма *суть* трактуется в соответствии с грамматикой русского литературного языка, а в статье *суть* статус данной формы иногда квалифицируется с учётом процессов, происходящих в разговорном языке, просторечии и других слабо нормированных разновидностях русского языка.

Исходя из приведённых и проанализированных выше данных, попробуем вычленить парадигмы спряжения глагола *быть* в настоящем времени из каждого рассмотренного толкового словаря, а также из «Грамматического словаря...» А.А. Зализняка и «Русской грамматики» (1980). Для удобства восприятия парадигмы представлены в виде таблицы (см. Таблицу 2). Через косую черту приведены варианты формы, причём на первое место поставлена основная форма, а на второе – допустимая; в скобки заключены формы, которые были определены словарями как не имеющие значения данного лица / числа, но допускающие обладание им в некоторых случаях.

Таблица 2.

Парадигма глагола «быть», полученная из нормативных источников

Источник	1 л. ед.ч.	2 л. ед.ч.	3 л. ед.ч.	1 л. мн.ч.	2 л. мн.ч.	3 л. мн.ч.
«Краткий толковый словарь русского языка» П.Е. Стояна	есмь	-	есть	-	-	суть
«Толковый словарь русского языка» Д.Н. Ушакова	есмь (вышло из употр.) / (есть)	(ест ь)	есть	(есть)	(есть)	суть / есть
«Словарь русского языка»	(есть)	(ест	есть	(есть)	(есть)	суть /

С.И. Ожегова, «Русская грамматика» (1980)		ь)				есть
«Большой толковый словарь русского языка» С.А. Кузнецова	(есть)	(ест ь)	есть / суть	(есть)	(есть)	суть / есть
«Современный толковый словарь русского языка в 3-х томах» Т.Ф. Ефремовой	есть	есть	есть	есть	есть	суть / есть
«Малый академический словарь»	(есть)	(ест ь)	есть / суть	(есть)	(есть)	суть / есть
«Грамматический словарь русского языка» А.А. Зализняка	есть	есть	есть	есть	есть	суть / есть

Последний этап нашего исследования заключается в систематизации полученных сведений и выведении общей для всех рассмотренных источников парадигмы спряжения глагола *быть* в настоящем времени. Учитывая все общие и различные (включая варианты) формы, мы можем представить искомую парадигму в следующем виде (см. Таблицу 3).

Таблица 3.

Спряжение глагола «быть» в современном русском литературной языке

Лицо	Ед.ч.	Мн.ч.
1	есть / есмь	есть
2	есть	есть
3	есть / суть	суть / есть

Если же исключить из данной парадигмы все архаичные и остаточные формы (полностью вышедшую из употребления *есмь* и устаревшую, постепенно выбывающую из языковой системы *суть*), то мы получим парадигму спряжения, состоящую из одной формы *есть*, общей для 1-го, 2-го и 3-го л. ед. и мн. ч.

Таким образом, можно утверждать следующее.

1. Глагол *быть* является особым, уникальным, он занимает важное место в глагольной системе русского языка, характеризуясь сложным словоизменением, ввиду своей древности изобилующим случаями супплетивизма.

2. Глагол *быть* обладает неповторимым набором формообразующих основ – основой инфинитива / прошедшего времени, основой настоящего времени и основой будущего времени – и с помощью этих основ выражает частнограмматическую категорию времени.

3. Значение настоящего времени глагола *быть* выражается особой формой *есть*, общей для 1-го, 2-го и 3-го л. ед. и мн. ч. Последнее означает, что глагол *быть* в форме настоящего времени не изменяется по лицам и числам и не имеет флексии, а форма *есть* является спрягаемой, неличной и выражает значение настоящего времени и изъявительного наклонения с помощью основы настоящего времени *есть*.

4. Глагол *быть* в прошлом обладал набором личных форм настоящего времени, но эти формы полностью исчезли из сознания носителей русского языка (*еси, есмь, есте*), вышли из употребления, оставив лишь ассоциации с тем или иным культурным кодом (*есмь*, особенно в сочетании с церковнославянским личным местоимением *аз*), или же в настоящий момент выбывают из активного словаря (*суть*).

Несмотря на древность глагола *быть* и неугасающий интерес к нему со стороны исследователей-русистов, его формы настоящего времени, в том числе *есть*, на сегодняшний

день изучены не полностью. Для дальнейшего лингвистического исследования данной формы требуется не только анализ её грамматических категорий, но и наблюдение за её функционированием в речевых контекстах – научных, публицистических, художественных. Изучение формы *есть* остаётся актуальным и востребованным как в языкознании, так и в методике преподавания русского языка, поскольку постижение именно сложнейших явлений грамматики позволяет лучше понять её глубокую внутреннюю логику.

Список сокращений

ИС – имя существительное.

ИП – имя прилагательное.

гл. – глагол.

ед. / ед. ч. – единственное число.

знач. – значение.

л. – лицо (1 – первое, 2 – второе, 3 – третье).

мн. / мн. ч. – множественное число.

наст. вр. – настоящее время.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Виноградов В.В. История слов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://azbyka.ru/otechnik/Spravochniki/istorija-slov/276>.

2. Головина Э.Д. «Отношения не суть дружеские» (Об употреблении архаических форм глагола *быть*) [Текст] / Э. Д. Головина // Русская речь. – 2013. – № 3. – С. 60–62.

3. Ефремова Т.Ф. Современный толковый словарь русского языка в 3-х томах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.efremova.info>.

4. Зализняк А.А. Грамматический словарь русского языка: словоизменение: около 110 000 слов: Справочное издание [Текст] / А. А. Зализняк. – М.: АСТ-ПРЕСС ШКОЛА, 2019. – 800 с.

5. Кузнецов С.А. Большой толковый словарь русского языка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://my-dict.ru/dic/tolkovyy-slovar-kuznecova>.

6. Ожегов С.И. Толковый словарь русского языка: Около 100 000 слов, терминов и фразеологических выражений [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://slovarozhegova.ru>.

7. Русская грамматика. Т. 1: Фонетика. Фонология. Ударение. Интонация. Словообразование. Морфология: Справочное издание [Текст] / Гл. ред. Н.Ю. Шведова. – М.: Наука, 1980. – 789 с.

8. Словарь русского языка: В 4-х т. (Малый академический словарь) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://azbyka.ru/otechnik/Spravochniki/slovar-russkogo-jazyka-v-4-tomah-malyj-akademicheskij-slovar>.

9. Современный русский язык: Теория. Анализ языковых единиц: В 2 ч. – Ч. 2: Морфология. Синтаксис: Учебник для студентов высших учебных заведений [Текст] / Е.И. Диброва, Л.Л. Касаткин и др.; Под ред. Е.И. Дибровой. – М.: Издательский центр «Академия», 2002. – 704 с.

10. Стоян П.Е. Краткий толковый словарь русского языка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.prosv.ru/umk/perspektiva/info.aspx?ob_no=12250.

11. Ушаков Д.Н. Толковый словарь современного русского языка: Около 100 000 слов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ushakovdictionary.ru>

REFERENCES

1. Vinogradov V.V. Istoriya slov [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://azbyka.ru/otechnik/Spravochniki/istorija-slov/276>.

2. Golovina E.D. «Otnosheniya ne sut' družeskie» (Ob upotreblenii arhaicheskikh form glagola byt') [Tekst] / E. D. Golovina // Russkaya rech'. – 2013. – № 3. – S. 60–62.
3. Efremova T.F. Sovremennyy tolkovyy slovar' russkogo yazyka v 3-h tomah [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://www.efremova.info>.
4. Zaliznyak A.A. Grammaticheskij slovar' russkogo yazyka: slovoizmenenie: okolo 110 000 slov: Spravochnoe izdanie [Tekst] / A. A. Zaliznyak. – M.: AST-PRESS SHKOLA, 2019. – 800 s.
5. Kuznecov S.A. Bol'shoj tolkovyy slovar' russkogo yazyka [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://my-dict.ru/dic/tolkovyy-slovar-kuznecova>.
6. Ozhegov S.I. Tolkovyy slovar' russkogo yazyka: Okolo 100 000 slov, terminov i frazeologicheskikh vyrazhenij [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://slovarozhegova.ru>.
7. Russkaya grammatika. T. 1: Fonetika. Fonologiya. Udarenie. Intonaciya. Slovoobrazovanie. Morfologiya: Spravochnoe izdanie [Tekst] / Gl. red. N.YU. SHvedova. – M.: Nauka, 1980. – 789 s.
8. Slovar' russkogo yazyka: V 4-h t. (Malyj akademicheskij slovar') [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://azbyka.ru/otechnik/Spravochniki/slovar-russkogo-jazyka-v-4-tomah-malyj-akademicheskij-slovar>.
9. Sovremennyy russkij yazyk: Teoriya. Analiz yazykovykh edinic: V 2 ch. – CH. 2: Morfologiya. Sintaksis: Uchebnik dlya studentov vysshih uchebnykh zavedenij [Tekst] / E.I. Dibrova, L.L. Kasatkin i dr.; Pod red. E.I. Dibrovoj. – M.: Izdatel'skij centr «Akademiya», 2002. – 704 s.
10. Stoyan P.E. Kratkij tolkovyy slovar' russkogo yazyka [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: http://www.prosv.ru/umk/perspektiva/info.aspx?ob_no=12250.
11. Ushakov D.N. Tolkovyy slovar' sovremennogo russkogo yazyka: Okolo 100 000 slov [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://ushakovdictionary.ru>

Информация об авторах

Л.Н. Голайденко – кандидат филологических наук, доцент.

В.Б. Сальников – магистрант.

Information about the authors

L.N. Golajdenko – Candidate Of Philological Sciences, Associate Professor.

V.B. Sal'nikov – magistrant.

Хафизов Ильдар Ильдусович

Дельта Групп, Уфа, Россия, khafizov_4@inbox.ru

ИСТОРИЯ КУЛЬТУРЫ И ИСКУССТВА ВОЛЖКОЙ БУЛГАРИИ

Аннотация. Настоящая статья посвящена культуре и искусству Волжской Булгарии, исследованию исторических периодов, оказавших существенное влияние на становление и развитие культуры и искусства Волжской Булгарии.

Ключевые слова: история, культура, искусство, Волжская Булгария, архитектура, ислам, Золотая Орда

Ildar I. Khafizov

Delta Group, Ufa, Russia, khafizov_4@inbox.ru

HISTORY OF CULTURE AND ART OF THE VOLGA BULGARIA

Abstract. This article is devoted to the culture and art of the Volga Bulgaria, the study of historical periods that had a significant impact on the formation and development of the culture and art of the Volga Bulgaria.

Key words: history, culture, art, Volga Bulgaria, architecture, Islam, Golden Horde.

Исторически Поволжье привлекало к себе племена и народности своим удобным географическим расположением, связанным с множественностью речных ресурсов, что являлось возможностью вести торговлю и иметь связь с другими государствами, а также заниматься рыбным промыслом. В результате миграции племен в VII веке сформировалось одно из самых первых и крупных исторических государств Поволжья, получившее впоследствии название Волжская Булгария.

Определить точные территориальные границы Волжской Булгарии как государства, на сегодняшний день не представляется возможным, в связи с отсутствием исторических сведений и документов с указанием точных границ данного исторического государства.

С учётом имеющихся данных, собранных археологическим сообществом за период исследования Волжской Булгарии, принято считать, что территория Волжской Булгарии состояла из территорий: Среднего Поволжья: Предкамье, Закамье и Предволжье.

Многие археологи в качестве определения границ Волжской Булгарии ориентируются на найденные архитектурные объекты имеющие индивидуально-отличительные особенности соответствующие историко-архитектурным воплощениям того периода, присущим Волжской Булгарии.

В настоящее время выявлено более 2 тысяч памятников архитектуры, исторически относящихся к периоду Волжской Булгарии. Среди них около 190 городищ и более 900 селищ. Большинство относится к домонгольскому периоду, связанному с принятием ислама, среди них 170 городищ и более 700 селищ. Основная часть памятников булгарского времени находится на территории современной Республики Татарстан.

Таким образом, на основании имеющихся исторических данных, с уверенностью можно сказать, что Волжская Булгария являлась государством с большой территорией с определённым административно-территориальным устройством.

Сегодня, Волжская Булгария привлекает к себе не только исследователей, археологов, историков, но и людей ранее не имевших представление о существовании такого исторического государства, это связано, прежде всего, с восстановлением и открытием архитектурного комплекса расположенного на территории Республики Татарстан.

Волжская Булгария имеет не только историческую ценность, если рассматривать ее сквозь призму прошедших столетий, то сейчас с уверенностью можно и следует говорить о ее огромном вкладе в развитие культуры и искусства того времени и следующих поколений.

Культура Волжской Булгарии сложилась под влиянием различных факторов в период с VII по IX вв., на основе соединения нескольких культур, тех племен, которые впоследствии населяли данную территорию, среди них следует выделить кушнаренковскую, ломоватовскую, полемскую, салтово-маяцкую и другие культуры того периода.

В последствии на культурное становление и развитие Волжской Булгарии повлияли следующие события:

- принятие ислама с 922 года, что наложило арабский отпечаток на формирование общей культуры Волжской Булгарии;
- влияние средневековых цивилизаций вызванных торговыми связями;
- завоевание в 1236 году Волжской Булгарии монголами, что внесло в культуру Волжской Булгарии, культурные особенности Золотой Орды.

Булгарская культура характеризуется наличием большого количества городов и других поселений. Выявлено около 200 городищ (Болгарское, Билярское, Суварское, Богдашкинское, Алексеевское, Бальнгузское, Джукетауское, Луковское, Хулашское, Юловское) и около 800 селищ.

Во время археологических раскопок булгарских поселений обнаружены следы наземных деревянных, кирпичных и белокаменных жилищ, полуземлянок и землянок, монументальных общественных зданий (мечети, караван-сарай, бани), мавзолеев, хозяйственных построек (гончарные и металлургические горны, ремесленные мастерские).

В городищах открыты остатки гидротехнических сооружений и укреплений в виде земляных валов с деревянными стенами (частоколы, городни), а также следы белокаменной стены Казани булгарского периода.

На месте современного архитектурного комплекса, расположенного в Республике Татарстан восстановлены мавзолеи и минареты древней мечети, также на территории древнего комплекса в мавзолеях находятся каменные надгробья с высеченной арабской письменностью, что еще раз подтверждает значимость влияния исламской религии на архитектурные решения и исторический облик древнего Болгара.

Основными видами деятельности населения Волжской Булгарии было рыболовство, охота, скотоводство, земледелие, бортничество и ремесленное производство.

По результатам найденных предметов быта, таких как орудия труда, ножи, мечи, стрелы, кинжалы, снаряжения, можно судить о развитии металлургии.

Также на основании найденных вещей следует отметить существенное влияние торговли на культуру Волжской Булгарии, что подтверждается найденными древними монетами и предметами характерными для стран Средней Азии, Западной Европы, Ближнего Востока, Руси.

При исследовании могильников можно увидеть влияние религиозных особенностей на погребальную культуру, так часть найденных захоронений раннего периода до X века, содержали предметы присущие языческой культуре, в свою очередь захоронения, датированные поздним периодом, связанным с принятием ислама, характерны тем, что погребённые указанного периода имеют такие признаки как отсутствие вещей, погребённый расположен головой на запад и повернут на правый бок.

Судя по раскопкам в Волжской Булгарии было развито гончарное дело. Найденные предметы утвари также подтверждают о существенном влиянии исламской культуры, в частности, найденные хумы являются керамической тарой происходящего от иранского слова обозначающий крупный глиняный сосуд. Также при раскопках найдены такие предметы домашней утвари как кружки, горшки, кувшины и прочее.

Музыкальную культуру Волжской Булгарии изучали Ф. Ш. Салитова, В. Юнусова, А. Мухаметшин и другие ученые. Они отмечают, что важным моментом в развитии музыкальной культуры болгар стало принятие ислама. В записках ученого и

путешественника Ибн Фадлана о путешествии на Волгу содержатся некоторые сведения о музыкальном творчестве болгар. Например, он описал ритуальный похоронный плач, который носил коллективный характер и исполнялся возле дома умершего всеми жителями селения.

Искусство Волжской Булгарии сформировалось под влиянием исторических событий, которые следует разделить на периоды: VIII–X вв.; X – первая половина XIII вв.; период вторая половина XIII – начало XV вв.

Первый период в искусстве Волжской Булгарии неразрывно связан с культурно-исторической ролью и влиянием племён которые до своей оседлости на Поволжье вели кочевой образ жизни, к ним в частности стоит отнести племена гуннов и сарматов.

Искусство раннего периода следует связывать с влиянием религиозных особенностей связанных с язычеством, в связи с тем, что племена населявшие территорию Поволжья поклонялись и были приверженцами язычества.

Искусство раннего периода связано с предметами погребального ритуала: конское снаряжение, оружие, детали воинского костюма, посуда, украшения найденные при раскопках могильников.

Для искусства Волжской Булгарии характерны изображения животных. На формирование художественных традиций болгарского искусства значительное воздействие оказала эллинистическая культура приазово-причерноморских городов, а также искусство Закавказья и Ирана.

Искусство раннего периода формируется под влиянием многочисленных народностей заселяющих территорию Волжской Булгарии.

Образование централизованного государства выдвинуло задачу широкого строительства в болгарских городах жилых, культовых, общественных, оборонных и других сооружений, определивших значение этих городов и воплотивших в себе идею мощи и величия Волжской Булгарии.

Развитие ремесел, торговли приводит к значительному подъему городской жизни порождает крупное градостроительство. В начале X века Булгария выделялась многочисленностью своих городов, получивших со временем ярко выраженный феодальный облик. Среди городов Волжской Булгарии следует выделить: Булгар, Буляр, Сувар, Ошель, Кашан. С середины XII века согласно русским летописям, становится известной Казань которая к XVI веку достигает значительного расцвета.

Второй период искусства Волжской Булгарии формируется под воздействием мусульманской культуры и религии.

Существенную роль в искусстве Волжской Булгарии, сыграло принятие ислама в 922 году. Высокого развития достигли художественная обработка металла, ювелирное дело, керамика, резьба по кости.

Широкое строительство в Волжской Булгарии феодальных замков, городских светских, культовых и крепостных сооружений способствовало развитию монументальной архитектуры, обогащению ее декора, мотивы которого в виде скульптурных рельефов с изображениями крылатых барсов,

Найденные изделия из металла украшены орнаментом и мелкой пластикой в форме зооморфных скульптурок. Уникальными образцами изображения человеческих фигурок являются так называемые Маклашевские всадники.

Высокий уровень технологии производства был достигнут в искусстве керамики – сосуды с лепными сливными носиками и ручками в виде голов коня, барана с закрученными рогами, собаки, лося, медведя, утки и других, разнообразной формы кувшины, хумы, блюда, светильники, игрушки.

Широкое распространение в домонгольский период получает кирпичная и каменная архитектура: своды, купола, арки, паруса, тромпы, определенные системы возведения стен, перекрытий, покрытий. В сооружениях данного периода прослеживаются черты общности с

подобными постройками Ирана, Закавказья, Византии, средневековых городов Ближнего и Среднего Востока.

В начальный период становления болгарского зодчества архитектурно-художественный облик построек, надо полагать, не имел того значения, которое он приобретает позже. Внешний облик сооружений, по-видимому, отличался простотой и определенной суровостью. Наполненное военными тревогами время наделяло его чертами крепостных построек с прочными глухими стенами, узкими проемами, монолитностью объемов. Это было характерно для всей архитектуры раннего средневековья.

Наряду со строительством в больших и малых городах в стране возводятся укрепленные феодальные замки (кирмэн).

Археологические данные, как и отрывочные сведения письменных источников, позволяют в одних случаях (общественные кирпично-каменные здания) в общих чертах, в других (крепостные сооружения, народное жилище) – более подробно и детально выявить особенности построек X – начала XIII вв. Имеется определенная возможность проследить некоторые стороны архитектурного развития: сложение типов жилых культовых, оборонных и других сооружений, основные градостроительные принципы в застройке.

Исключительно интенсивное развитие на территории Булгарии получает жилая и крепостная архитектура из дерева и, в связи с ней, плотничье ремесло. Рубленые избы, хоромы знати, хозяйственные постройки, бани строились из сосны. Из дуба – стены и башни крепостных сооружений, мосты, погреба, колодцы, подполья в избах. Большое значение в развитии деревянного зодчества имело и культовое строительство – мечети с объемно-пространственным решением больших молельных залов, возвышающимися стрелами минаретов – обязательных их атрибутов.

Домонгольский период в истории Булгарии – это время, когда складываются основные типы не только оборонных сооружений, жилых построек, монументальных светских, но и культовых строений – мечетей. Последним, как основному типу общественных зданий, придавалось большое политическое значение. В них воплощалось торжество власти централизованного государства, феодальной системы, идеи мусульманства и общеполитического единства. В то же время монументальные постройки являлись свидетельством высокой инженерной и художественной одаренности болгарских мастеров и зодчих, достижений цивилизации народа, выражением его высокой культуры.

Третий период связан с влиянием на искусство Волжской Булгарии Золотой Орды.

Влияние Золотой Орды на искусство Волжской Булгарии можно проследить в изделиях, относящихся к данному периоду, в частности для изделий характерны большое количества золота и серебра, а также драгоценных камней.

Высокого развития достигло искусство архитектурной резьбы по камню, гипсу, гипсового литья, во внутреннем убранстве монументальных зданий применялись майоликовые и мозаичные облицовки, фресковая роспись. Особенности стиля болгарского искусства золотоордынского периода ярко выявляются в плоскорельефной резьбе каменных надгробий, их орнаментации, каллиграфических надписях.

Булгарское искусство оказало влияние на искусство славянских и финно-угорских народов. Его традиции получили дальнейшее развитие в ювелирном искусстве, резьбе по камню, мотивах орнаментального декора народного жилища, изделий из кожи поволжско-приуральских татар.

Исследование Волжской Булгарии как памятника архитектуры того времени продолжают и в наши дни. С уверенностью можно говорить, о том, что в будущем археологами и историками будут собраны новые данные о культуре и искусстве Волжской Булгарии, и нам следует ждать новых интересных открытий.

Если говорить о влиянии периодов на развитие культуры и искусства Волжской Булгарии, то следует отметить существенное влияние на развитие двух периодов, к коим следует отнести период становления, а именно ранний период до принятия ислама, при формировании которого существенную роль сыграла культура и искусства связанная с

язычеством, а также смешение культур разных племён населявших территорию Волжской Булгарии, что явилось становлением и развитием общей культуры и искусства Волжской Булгарии, объединив в себе совокупность различных историческо-культурных ценностей разных племён. Вторым важным периодом, явился период, связанный с принятием ислама, который оказал влияние на многие аспекты культуры и искусства, в первую очередь на религиозные и архитектурные аспекты. Здесь важно отметить, что принятие ислама не являлось следствием самостоятельного выбора Волжской Булгарии в пользу данного религиозного решения.

Если говорить о третьем, так называемом монгольском периоде, то конечно влияние монгольских завоеваний принесло под собой существенное изменение всех аспектов жизнедеятельности Волжской Булгарии, но данный период является по способу влияния насильственным, так для него характерно принуждение завоевателя по отношению к покоренным территориям и народам, населяющим данную территорию. Непременно, развитие культуры и искусства происходило, но особенность развития заключалась в исчезновении и утрате индивидуального, свойственного Волжской Булгарии ментальности в культуре и искусстве которые столетиями были сформированы ее народом.

Памятники архитектуры Волжской Булгарии, дошедшие до наших дней, реконструированные и восстановленные на территории современной Республики Татарстан, дают нам возможность осознать масштаб развитие в первую очередь архитектуры первой столицы Волжской Булгарии, города Болгар.

Современный архитектурный комплекс свидетельствует о существенном влиянии ислама на архитектуру города Болгар.

Среди сохранившихся и реконструированных памятников архитектуры в Болгарском архитектурно-историческом музее-заповеднике, следует выделить: соборная мечеть с большим минаретом, восточный мавзолей, северный мавзолей, малый минарет, черная палата.

Белая и красная палата сохранились лишь в части фундамента, сами сооружения не сохранились до наших дней.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Валеева Д.К. Искусство волжских булгар (X – начало XIII вв.). Казань: Татар. кн. изд-во, 1983. 132 с.
2. Васильева И.Н. Гончарство Волжской Булгарии в X–XIV вв. Екатеринбург: Урал. изд. фирма, 1993. 246 с.
3. Давлетшин Г.М. Волжская Булгария: духовная культура: Домонгольский период, X – начало XIII вв. Казань: книж. издательство, 1990. 192 с.
4. Смирнов А.П. Волжские Булгары. Москва. 1951 г. 277 с.
5. Султанбеков Б.Ф. История Татарстана: учеб. пособие. Казань: ТаРИХ, 2001. 544 с.
6. Фахрутдинов Р.Г. Археологические памятники Волжско-Камской Булгарии и ее территория. Казань: Тат. кн. изд-во, 1975. 219 с.
7. Халиков А.Х., Генинг В.Ф. Ранние болгары на Волге. Москва: Наука, 1964. 201 с.
8. Халикова Е.А. Мусульманские некрополи Волжской Булгарии X – начала XIII вв. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1986. 159 с.
9. Халиков А.Х. Татарский народ и его предки. Казань: Татар. кн. изд-во, 1989. 220 с.
10. Шпилевский С.М. Древние города и другие болгаро-татарские памятники в Казанской губернии. Казань: Унив. тип., 1877. 585 с.
11. Булгарская культура. Археологическая культура конца VIII – первой трети XIII вв. в Среднем Поволжье и Прикамье [Электронный ресурс]: URL: <https://tatarica.org/ru/razdely/istoriya/srednie-veka/kultura/bulgarskaya-kultura> (дата обращения: 24.10.2022).

REFERENCES

1. Valeeva D.K. Iskusstvo volzhskih bulgar (X – nachalo XIII vv.). Kazan': Tatar. kn. izd-vo, 1983. 132 s.
2. Vasil'eva I.N. Goncharstvo Volzhskoj Bolgarii v X–XIV vv. Ekaterinburg: Ural. izd. firma, 1993. 246 s.
3. Davletshin G.M. Volzhskaya Bulgariya: duhovnaya kul'tura: Domongol'skij period, X – nachalo XIII vv. Kazan': knizh. izdatel'stvo, 1990. 192 s.
4. Smirnov A.P. Volzhskie Bulgary. Moskva. 1951 g. 277 s.
5. Sultanbekov B.F. Istoriya Tatarstana: ucheb. posobie. Kazan': TaRIH, 2001. 544 s.
6. Fahrutdinov R.G. Arheologicheskie pamyatniki Volzhsko-Kamskoj Bulgarii i ee territoriya. Kazan': Tat. kn. izd-vo, 1975. 219 s.
7. Halikov A.H., Gening V.F. Rannie bolgary na Volge. Moskva: Nauka, 1964. 201 s.
8. Halikova E.A. Musul'manskije nekropoli Volzhskoj Bulgarii X – nachala XIII vv. Kazan': Izd-vo Kazanskogo un-ta, 1986. 159 s.
9. Halikov A.H. Tatarskij narod i ego predki. Kazan': Tatar. kn. izd-vo, 1989. 220 s.
10. SHpilevskij S.M. Drevnie goroda i drugie bulgaro-tatarskie pamyatniki v Kazanskoj gubernii. Kazan': Univ. tip., 1877. 585 s.
11. Bulgarskaya kul'tura. Arheologicheskaya kul'tura konca VIII – pervoj treti XIII vv. v Srednem Povolzh'e i Prikam'e [Elektronnyj resurs]: URL: <https://tatarica.org/ru/razdely/istoriya/srednie-veka/kultura/bulgarskaya-kultura> (data obrashcheniya: 24.10.2022).

Информация об авторе

И.И. Хафизов – руководитель отдела продаж.

Information about the author

I.I. Khafizov – head of sales department.

УДК 7.091.3

Артур Айдарович Алибаков

Республиканский центр народного творчества, Уфа, Россия, 3266966@gmail.com

РОЛЬ НАРОДНЫХ ТЕАТРОВ В СОХРАНЕНИИ И РАЗВИТИИ КУЛЬТУРЫ НАРОДОВ БАШКОРТОСТАНА

Аннотация. В статье говорится о роли народных театров в сохранении и развитии культуры народов Башкортостана, о его современном состоянии, проблемах. Приводятся результаты социологического исследования.

Ключевые слова: народные татры, культура, вид искусства, клубная система

Artur A. Alibakov

Republican Center of Folk Art, Ufa, Russia, 3266966@gmail.com

THE ROLE OF FOLK THEATERS IN THE PRESERVATION AND DEVELOPMENT OF THE CULTURE OF THE PEOPLES OF BASHKORTOSTAN

Abstract. The article talks about the role of folk theaters in the preservation and development of the culture of the peoples of Bashkortostan, its current state, problems. The results of a sociological study are presented.

Keywords: folk theaters, culture, art form, club system

Театр как вид искусства меняется в историческом пространстве, отражая динамику социокультурных изменений в обществе художественными средствами [2]. Одной из существующих форм театра является народный театр, под которым понимается институт культуры по организации творческого досуга, выполняющий функции неформального дополнительного художественного образования, инкультурации и социализации, имеющий, как правило, формальный статус коллектива театральной художественной самодеятельности.

Участники народного театра, зачастую не являясь профессиональными актерами, на постоянной основе задействованы в различного рода театральных постановках. Деятельность народных театров, возникших по инициативе самих масс в конце 50-х годов в СССР, направлена на удовлетворение художественно-эстетических потребностей, расширение культурного кругозора трудящихся, пропаганду театрального искусства и выявление новых талантов [1].

Одной из существенных особенностей современных народных театров, как качественно новой, развитой формы театральной художественной самодеятельности, является постоянное творческое общение с профессиональными театрами. Участники коллективов народных театров на опыте профессиональных театров изучают актерское искусство и в своей деятельности опираются на традиции профессиональных театров, широко используют богатый опыт большого искусства. В свою очередь квалифицированные, опытные мастера искусства последовательно руководят деятельностью многочисленных самодеятельных коллективов, делятся с актерами-любителями, занимающимися самодеятельным искусством, своим опытом, знанием, умением и талантом.

Вместе с тем народный театр, находится сегодня, как и всё российское культурное пространство, в кризисном состоянии [3]. Возникшая ситуация стала результатом изменившихся социально-политических, экономических обстоятельств. Перераспределение бюджета свободного времени у населения, связанное с экономическими изменениями, происходящими в России, привело к частичному сокращению количества как культурных

учреждений в целом, так и коллективов народных театров, что поставило вопрос о перспективах их дальнейшего развития.

Специалисты, осуществляющие управление культурой, клубными учреждениями и конкретными коллективами, а также преподаватели средних и высших профессиональных учебных заведений, осуществляющие подготовку будущих профессионалов, не всегда учитывают изменившиеся сегодня социальные и культурные обстоятельства. Сокращение количества свободного времени у населения, и возросшие возможности пассивного проведения досуга, а также увеличение разнообразия его форм, привели к оттоку участников из любительских театральных коллективов.

Ситуация осложняется и тем, что в последние десятилетия наблюдается отсутствие комплексных исследований деятельности народного театра и клубной системы в целом, что препятствует возможным инновационным изменениям в данной сфере и способно привести к ликвидации народного театра как такового.

Стабильность существования театрального народного творчества, несмотря на всевозможные социальные и экономические трансформации, доказывает его институциональную устойчивость, но для его дальнейшего развития, как в Республике Башкортостан, так и в Российской Федерации в целом, необходимо не только понимание, но и осознание того, что без продуктивной деятельности неформальных институтов культуры не будут эффективно работать формальные институты, произойдет потеря компетентного зрителя в театральных залах, что еще дальше будет уводить профессиональный театр к разрыву с нехудожественными социальными институтами.

Эффективность деятельности народного театра возможна только в том случае, когда она основана на местных традициях, привычках и этнических условиях. В настоящее время в Республике Башкортостан функционируют более 200 театральных коллективов культурно-досуговых учреждений в муниципальных районах и городских округах региона^{††}, при этом 37 театров имеют 20-летнюю историю, 28 – 30-летнюю, 21 театральный коллектив работает более 40 лет, а 15 народных театров успешно существуют более полувека^{‡‡}. Т.е. более половины народных театров – это не веяние одного дня и одной группы жителей определенной социально-территориальной общности, а целая традиция, передающаяся, несмотря на все изменения в социально-экономическом укладе, из поколения в поколение.

Для полного и всестороннего осмысления роли народных театров как качественно новой ступени в духовном развитии актеров-любителей, в настоящее время ощущается острая необходимость в теоретическом и социологическом исследовании процесса влияния театральной самодеятельности на формирование мировоззрения личности, его нравственных убеждений, патриотических и интернационалистических чувств и т.д.

Народные театры как неотъемлемая составная часть художественной деятельности населения, способствующая воспитанию нравственно-этических принципов, требует и пристального к себе внимания социологов, педагогов, деятелей литературы и искусства, без творческой взаимопомощи которых невозможно комплексно и дифференцированно решать важнейшие научно-теоретические и практические задачи художественной самодеятельности населения, ее исторические и социально-эстетические вопросы.

В Республике Башкортостан присутствует ряд особенностей, которые следует принять во внимание при оценке состояния народных театров. Это, в первую очередь, ярко выраженный полиэтнический состав населения, во-вторых – большая, по сравнению со среднероссийской, численность сельского населения, а также неравномерное расселение этносов по городским и сельским территориям.

^{††} Информация о театральных коллективах культурно-досуговых учреждений муниципальных районов и городских округов Республики Башкортостан.

^{‡‡} Состояние театральных коллективов Республики Башкортостан на 2018 г. (по итогам Межрегионального фестиваля национальных театров «Алтын тирмэ»).

По результатам проведенного в 2018-2020 гг., при непосредственном участии автора, социологического исследования, можно сделать вывод, что население региона в большей своей части знает не только о существовании народного театра как такового, но и о конкретном театральном коллективе в муниципальном образовании респондента. Сразу отметим, учитывая, что в большей степени народные театры расположены, согласно статистике в сельской местности, опрос проводился в пропорции 76% – сельское население, 24% – городское. В целом выборка составила 677 чел. из 18 муниципальных образований. Тип выборки многоступенчатая, квотная. Квотируемые признаки при опросе населения, постоянно проживающего на территории Республики Башкортостан: тип территории, пол, возраст.

Большая часть респондентов знает о существовании народного театра – 77,9%, 15,9% – не знают, оставшиеся 6,2% респондентов затруднились ответить. При этом если в сельской местности процент знающих превышает 85%, то среди городских жителей таковых чуть более половины. Это объясняется тем, что на селе народный театр – это одна из форм времяпрепровождения, сельские жители живут особой социально-территориальной общностью, театр, в том числе, позволяет выстроить коммуникацию между жителями, он представляет собой значительное для общности социокультурное явление.

Знаете ли Вы о существовании народного театра в вашем культурно-досуговом учреждении?

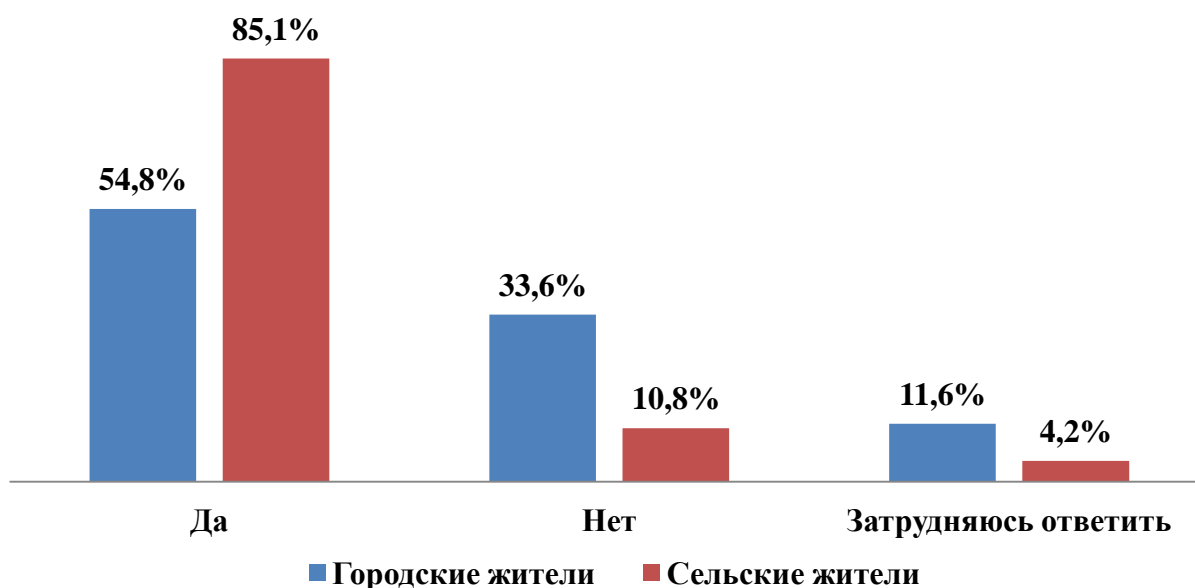


Рисунок 1. Уровень осведомленности респондентов о существовании народного театра (в %, к месту проживания опрошенных)

Среди источников информации, через которые респонденты узнали о существовании народного театра, почти треть опрошенных указали на личные коммуникации; более 25% респондентов – интернет; социальные сети отметили 16% респондентов. И замыкает список источников информации – газеты и журналы, на долю которых приходится 1/10, что подтверждает падение популярности этого источника информации, даже при том, что на сельских территориях снижение популярности печати происходит значительно более медленными темпами, нежели в городских поселениях.

Из основных проблем народного театра, выявленного в ходе исследования, на первом месте – недостаток финансирования (45%), следующими по значимости являются низкий интерес зрителей (36,0%) и невысокий уровень образования режиссеров (19%). Как видим, несмотря на «лидерство» вопросов недостаточности финансирования, респонденты

отмечают и проблемы, касающиеся профессионального развития театра. Это говорит о том, что во-первых, зритель народного театра достаточно искушен и имеет свое четкое представление о развитии данного вида самодеятельного творчества, но в большей степени о том, что вопросы развития народного театра требуют комплексного подхода.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абдуллаев З.И. Роль народных театров в идейно-эстетическом воспитании личности // Автореф. дисс. канд. филос. наук. Баку, 1983.
2. Коханая О.Е. Социокультурные функции детского и молодежного театра // Автореф. дисс. докт. культурологи. М., 2009. 45 с.
3. Честнодумов И.Е. Народный театр в культуре России // Автореф. дисс. канд. культурологи. СПб, 2009.

REFERENCES

1. Abdullaev Z.I. Rol' narodnyh teatrov v idejno-esteticheskom vospitanii lichnosti // Avtoref. diss. kand. filos. nauk. Baku, 1983.
2. Kohanaya O.E. Sociokul'turnye funkicii detskogo i molodezhnogo teatra // Avtoref. diss. dokt. kul'turologi. M., 2009. 45 s.
3. CHestnodumov I.E. Narodnyj teatr v kul'ture Rossii // Avtoref. diss. kand. kul'turologi. SPb, 2009.

Информация об авторе

А.А. Алибаков – генеральный директор.

Information about the author

A.A. Alibakov – General Director.

СЛОВО – МОЛОДЫМ ИССЛЕДОВАТЕЛЯМ

УДК 811.111

Эльвина Фадисовна Глимнурова

Бирский филиал федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Башкирский государственный университет», Бирск, Россия, eglimnurova@mail.ru

Научный руководитель – Ю.В. Горшунув, доктор филологических наук, профессор БФ ФБГОУ ВО «Башкирский государственный университет».

ДИСКУССИЯ В ОБУЧЕНИИ КОММУНИКАЦИИ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ

Аннотация. Данная статья раскрывает значимость использования метода дискутирования для развития навыков говорения школьников на старшей ступени обучения. Темы и дискуссионные проблемы подбираются на основе текстов современной художественной иноязычной литературы о подростках.

Ключевые слова: дискутирование, дискуссия, подростки, коммуникативная компетенция

Elvina F. Glimnurova

Birsk branch of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Bashkir State University", Birsk, Russia, eglimnurova@mail.ru.

The scientific supervisor is Yu.V. Gorshunov, Doctor of Philology, Professor of the Bashkir State University.

DISCUSSION IN TEACHING COMMUNICATION IN A FOREIGN LANGUAGE

Abstract. The article reveals the importance of using the discussion method for developing the speaking skills of schoolchildren at the senior level of education. The selection of topics and problems for discussion and debating is based on texts from modern fiction in foreign languages about teenagers.

Keywords: discussion, teenagers, communicative competence

Тема данной статьи – использование дискуссии на уроках иностранного языка в старших классах школы на основе материалов современной художественной литературы на английском языке.

Объектом исследования выступает формирование коммуникативной компетенции учащихся среднеобразовательных школ, **предметом** – способы ее формирования, в частности, за счет использования метода дискутирования.

Цель исследования – рассмотреть дискуссию в качестве средства формирования навыков и умений социального общения, навыков выражения отношения к высказываемой и обсуждаемой проблеме в процессе формирования коммуникативной компетенции, привлекая для анализа материалы современной художественной литературы на английском языке, рассчитанной на подростков.

Методы исследования определяются целью и задачами исследования. Основной метод описательный, реализованный в приемах систематизации, обобщения и интерпретации языкового материала и педагогического и методического опыта.

Заявленная тема является актуальной по нескольким причинам. В современном мире недостаточно владеть грамматическим материалом и знать лексику изучаемого языка. Важно уметь правильно выражать свои мысли, отстаивать свою точку зрения, быть в состоянии

поддержать ту или иную беседу. Представляется, что достичь этого возможно, используя разнообразные дидактические материалы, прежде всего аутентичные видеофрагменты, аудиоматериалы, тексты художественной литературы и т.д., которые могут послужить хорошей основой для дискутирования. В этом отношении особенно интересны и полезны, на наш взгляд, произведения современных англоязычных авторов, затрагивающие актуальные для школьников проблемы.

Дискуссией принято считать рассмотрение и обсуждение определенной темы, в ходе которой участники достигают своей главной цели – понимания проблемы и достижения истины. Согласно М. Кларину, дискуссия представляет собой целенаправленный и упорядоченный обмен идеями, суждениями, мнениями в группе ради поиска истины, причем все участники участвуют в организации этого обмена [2; 358 с.].

Данный метод относится к интерактивным и имеет несколько подвидов (дебаты, симпозиум, мозговой штурм, перекрёстная дискуссия и т.д.). Все они ведут к тому, чтобы учащиеся могли свободно выражать свои мысли, уметь отстаивать свою точку зрения, а также аргументировать свои предположения. Согласно ФГОС, выпускники средних школ должны владеть коммуникативной компетенцией, что подразумевает умение общаться на разные темы, обсуждать различные проблемы и вопросы, излагать свои идеи. Благодаря осуществлению данной компетенции, приобретается коммуникативный навык, т.е. способность взаимодействовать с другими, грамотно используя коммуникативные средства [3; 2021].

Удачная организация, проведение и завершение дискуссии зависят от многих факторов и, прежде всего, от понимания самой проблемы ее участниками. Нередко учащиеся боятся выражать свое мнение, так как не уверены в осмыслении представленной ситуации. Соответственно, чтобы снять барьеры и позволить ученикам высказываться, не боясь критики и совершения ошибок, учителю следует подбирать актуальные темы, проблемы и ситуации, учитывающие психолого-физиологические особенности школьников и интересующие их вопросы.

В процессе овладения умениями вести дискуссию, обучающимся приходится преодолевать ряд трудностей:

- Психологический дискомфорт и связанные с ним боязнь сделать ошибку, боязнь самовыражения на публике, страх быть отвергнутым.

- Мотивационные проблемы, проявляющиеся в том, что если ученики не понимают темы обсуждения, они не проявляют интереса в ее обсуждении, не могут связать с реальной жизнью.

- Недостаточно высокий уровень владения иностранным языком и, как следствие, желание перейти на родной. При недостаточном количестве лексического материала по заданной теме учащиеся сталкиваются с такой проблемой, как «отсутствие мысли», когда из-за нехватки подходящих слов они не могут излагать свои мысли на иностранном языке. Недостаточное владение вокабуляром вынуждает использовать родной язык.

Вследствие этого учителю необходимо добиваться снятия языковых барьеров, искать возможности избавить своих подопечных от страха быть непонятым. В арсенале учителя найдется место таким способам преодоления трудностей при обучении говорению, как: использование групповой работы, ознакомление с лексическим минимумом, использование соответствующего уровня языка, применение мотивирующих упражнений и подбор интересных тем для обсуждений, рекомендуемых Пенни Ур [5; с. 117].

Отметим также метод Эдварда де Боно «Шесть шляп мышления» [4]. Согласно данной методике, школьники учатся дискутировать и преодолевать трудности говорения на иностранном языке благодаря определенному алгоритму. Существуют белая, желтая, черная, красная, зеленая и синяя шляпы, используемые на разных этапах обучения дискутированию. Каждая шляпа предполагает решение той или иной задачи. Так, белая шляпа, к примеру, предполагает озвучивание фактов, предположений и отрицательных фактов. Желтая шляпа, используемая на втором этапе, предполагает рассмотрение положительных моментов данной

проблемы, приведение позитивных аргументов. Третий этап (черная шляпа) осуществляет, наоборот, критику идей. Красная шляпа – это выражение собственных чувств и эмоций касательно обсуждаемой проблемы. На предпоследнем этапе (зеленая шляпа) предлагается осуществить творческий подход к решению вопроса. И синяя шляпа, заключительная, предполагает рефлекссию, т.е. подведение итогов, анализ проделанной работы и высказывание своих мнений.

Многие учителя, однако, часто путают спор и дискуссию. Отличительной чертой метода дискутирования является приход к одной истине, в то время как во время спора участники, наоборот, расходятся во мнениях. Для того чтобы четко определить для себя сущность рассматриваемого метода, следует выделить его основные функции: генерирующая (обсуждение различных точек зрения), селективная (выборка истинных и перспективных точек зрения), интегрирующая (анализ всех идей и направлений), корректирующая (уточнение и коррекция отобранных идей) и конституирующая (заключительный отбор и приход к единой истине) [2].

Обращаясь к текстам художественной литературы англоязычных писателей, которые могут послужить хорошей основой для дискутирования, приведем в качестве примера роман американской писательницы Лорен Оливьер «Before I Fall» («Прежде чем я упаду»), ориентированный на подростков 16-17 лет [5] и вызывающий неподдельный интерес у этой возрастной группы. В книге речь идет о жизни девушки, которая попадает в петлю времени и проживает один и тот же день, чтобы исправить все свои ошибки. Героиня – обычная американская школьница, у которой много друзей, и которая пользуется популярностью в школе. В данном произведении можно выделить достаточно проблем для дискуссии, например, проблему взаимоотношения отцов и детей, подростков друг с другом, так называемый «bullying» (травля со стороны сверстников), отношение к учебе, взаимоотношения между влюбленными.

В качестве источника и основы дискуссии мы предлагаем небольшой отрывок:

“Specifically, I thought of the time in fourth grade when Lindsay announced in front of the whole gym class that she wouldn’t have Vicky on her dodgeball team. “She’s too fat,” Lindsay blurted out. “You could hit her with your eyes closed.” I wasn’t friends with Lindsay yet, but even then she had this way of saying things that made them hilarious, and I laughed along with everyone else while Vicky’s face turned as purple as the underside of a storm cloud.”.

Методика работы над текстом и проведением дискуссии предполагает несколько этапов.

Для придания ученикам большей уверенности в воспроизведении своей речи, учителем выполняется первичный, предварительный, этап работы перед чтением – этап ознакомления учащихся с основным вокабуляром текста, этап семантизации новой лексики, чтобы снять трудности понимания. Ученики должны также добавить в своей активный словарь перечисленные ниже фразы, предназначенные для выражения своего мнения и отношения к обсуждаемым проблемам.

Теперь на очереди чтение текста и этап осмысления его содержания. Прочитав приведенный выше абзац, учащиеся должны вначале сформулировать основную проблему – проблему взаимоотношения между подростками и травлю одноклассника.

Следующий этап дискуссии – выражение своего мнения по поводу данной проблемы. Для этого мы предлагаем использовать ряд клише: In my opinion (По моему мнению), I think that (Я считаю, что), I am sure (Я уверен/уверена). После того, как ученик высказывает свою идею, остальные показывают свое согласие (Exactly, absolutely, this is perfectly true, I totally agree with you, there is no doubt that) или несогласие (I completely disagree, I have a different point, I feel must disagree, I can’t share your view on this) [1].

Однако этого недостаточно для дискуссии. Учащиеся также должны добавлять свои мысли и предложения, высказывать свое мнение по поводу прочитанного. Таким образом, выполняется главная задача использования метода дискутирования – учащиеся свободно

выражают свои идеи, приводят примеры из жизни, а также высказывают свое отношение к данной проблеме или вопросу.

Подведем итоги.

Дискуссия представляет собой целенаправленный и упорядоченный обмен идеями, суждениями, мнениями в группе ради поиска истины, причем все участники участвуют в организации этого обмена. Метод дискуссии предполагает, прежде всего, развитие навыков коммуникации на иностранном языке, выделяя проблему (в нашем случае) из аутентичных или адаптированных литературных произведений.

Произведения о подростках неизменно привлекают внимание учеников старшего звена, так как они входят в ту же возрастную категорию и проблемы главных героев им близки. Актуальная тема чаще всего порождает эмоциональное обсуждение и призывает участников дискуссии выражать свои идеи, аргументировать их и проявлять навыки контраргументации в случае несогласия с остальными членами дискуссии.

Многие современные романы и рассказы, рассчитанные на подростков, содержат актуальные и животрепещущие вопросы для дискуссии, которые учитель может эффективно использовать в учебно-воспитательном процессе, нацеленном на формирование коммуникативной компетенции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дебаты на английском: 30 полезных выражений. – [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://sayes.ru/blog/debaty-na-anglyiskom-30-poleznyh-slov-i-vyrajenyi/> (Дата обращения: 23.03.2022)
2. Кларин М. В. Инновационные модели обучения: Исследование мирового опыта. Монография. 2-е издание. / М. В. Кларин. М.: Луч. 2018. 640 с.
3. Федеральный государственный образовательный стандарт общего образования. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <https://fgos.ru/> (Дата обращения: 21.03.2022)
4. Эдвард де Боно Шесть шляп мышления. Поппури. 2018. 208 с.
5. Lauren Oliver. Before I fall. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://allnovel.net/before-i-fall.html#> (Дата обращения: 21.03.2022)
6. Ur P. A course in English language teaching / P. Ur. Cambridge University Press, 2017. 336 p. ISBN 978-1-107-68467-6 Paperback.

REFERENCES

1. Debaty na anglijskom: 30 poleznyh vyrazhenij. - [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <https://sayes.ru/blog/debaty-na-anglyiskom-30-poleznyh-slov-i-vyrajenyi/> (Data obrashcheniya: 23.03.2022)
2. Klarin M. V. Innovacionnye modeli obucheniya: Issledovanie mirovogo opyta. Monografiya. 2-e izdanie. / M. V. Klarin. M.: Luch. 2018. 640 s.
3. Federal'nyj gosudarstvennyj obrazovatel'nyj standart obshchego obrazovaniya. – [Elektronnyj resurs]. - Rezhim dostupa: URL: <https://fgos.ru/> (Data obrashcheniya: 21.03.2022)
4. Edvard de Bono SHest' shlyap myshleniya. Poppuri. 2018. 208 s.
5. Lauren Oliver. Before I fall. [Elektronnyj resurs]. Rezhim dostupa: <https://allnovel.net/before-i-fall.html#> (Data obrashcheniya: 21.03.2022)
6. Ur P. A course in English language teaching / P. Ur. Cambridge University Press, 2017. 336 p. ISBN 978-1-107-68467-6 Paperback.

Информация об авторе

Э.Ф. Глимнурова – студент 5 курса, направления Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки).

Information about the author

E.F. Glimnurova – a 5th-year student of Pedagogical Education (with two training profiles).

Валерия Александровна Дрофа

Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия, drofa04@mail.ru

Научный руководитель – Ю.А. Шанина, кандидат филологических наук, доцент, исполняющая обязанности заведующего кафедрой русской литературы ФГБОУ ВО «БГПУ им. М. Акмиллы».

СУДЬБА И ТВОРЧЕСТВО Т. ТАССО В ИНТЕРПРЕТАЦИИ К.Н. БАТЮШКОВА

Аннотация. В работе рассматривается влияние наследия Т. Тассо на творчество К.Н. Батюшкова. Изучаются причины обращения русского поэта к личной и творческой судьбе итальянского автора. В данной статье раскрываются особенности интерпретации Батюшковым темы поэт и поэзия в рамках его эстетических исканий и осмысления писателем положения творцов в современной ему действительности.

Ключевые слова: К.Н. Батюшков, Т. Тассо, творческое наследие, образ поэта, судьба, поэзия, интерпретация

Valeria A. Drofa

Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia, drofa04@mail.ru

Scientific supervisor – Yu.A. Shanina, Candidate of Philological Sciences, Associate Professor, Acting head of the Department of Russian Literature of the BSPU named after M. Akmulla.

THE FATE AND CREATIVITY OF T. TASSO IN THE INTERPRETATION OF K.N. BATYUSHKOV

Abstract. The article examines the influence of T. Tasso on works of K.N. Batyushkov. The reasons for the appeal of the Russian poet to the life and fate of the Italian author are studied in the article. It also reveals the peculiarities of Batyushkov's interpretation of the “poet” and “poetry” theme within his aesthetic research and his understanding of the creator's position in modern reality.

Keywords: K. N. Batyushkov, T. Tasso, creative heritage, the image of the poet, the fate, the poetry, interpretation

Все творчество Константина Николаевича Батюшкова (1787-1855) представляет собой значимое художественное явление в истории русской литературы. Формирование эстетической концепции поэта происходило в эпоху, которая имела переходный характер. Тогда в русской литературе сосуществовали элементы разных эстетических систем, а культура имела глубокие связи с европейской традицией. В этой обстановке и формировалась эстетическая концепция К.Н. Батюшкова. В становлении мировоззрения писателя большую роль сыграли традиции русского Просвещения. Батюшков одним из первых поэтов в России обратился к разработке образа творца как исключительной личности, которая воспринимает и оценивает мир иначе, чем другие люди. Развить эту тему ему помог живой интерес к личной и творческой судьбе древних поэтов-классиков, среди которых Торквато Тассо (1544-1595) занимает особое место. Творчество этого итальянского писателя завершает литературное развитие XVI века, времени пышного расцвета итальянской поэзии, прозы и театра. Разносторонне наследие поэта всецело передает дух

своего времени и отражает эволюцию, происходившую в конце важного и сложного периода европейской культуры.

Исследованию, оценке и критике творчества К.Н. Батюшкова посвящено значительное количество научных трудов, среди которых нельзя не отметить вклад Л.Н. Майкова, именно он провел работу по сбору и упорядочению всего наследия русского писателя. Д.Д. Благой впервые указывает на трагичность чисто литературной судьбы Батюшкова и рассматривает социальные факторы, которые повлияли на его жизнь. Н.В. Фридман в своей работе «Поэзия Батюшкова» (1971) исследует историографию поэзии русского писателя, ее художественный метод и стиль. Ученые касались и заявленной проблематики. Так Л.Н. Майков писал в своих исследованиях о том, что Батюшков находил «некое сродство» между своей судьбой и участью итальянского гения [5, с. 74]. Благой особо выделял в творчестве писателя тему трагической судьбы поэта [2, с. 7]. В свою очередь, Н.В. Фридман считает, что страдальческая биография итальянского писателя является «классическим примером несчастий гения» для Батюшкова [8, с. 199]. Изучением наследия русского поэта также занимались В.А. Кошелев и И.А. Пильщиков. Значительная часть работ этих авторов посвящена изучению итальянской темы в наследии русского автора, влиянию на него образов древних поэтов-классиков. Уже к началу 2000-х годов процесс изучения творчества русского гения замедляется. Писатель создал значительный пласт стихотворений, обращенных к европейским поэтам-классикам, однако их изучению, как и всему творчеству автора, сейчас уделяют недостаточно внимания. Целью моей работы является необходимость определить причины обращения К.Н. Батюшкова к творческой судьбе Т. Тассо и понять какой образ поэта создает он в своих произведениях.

Общеизвестно, что интерес к личности и творчеству Торквато Тассо привит Батюшкову М.Н. Муравьевым, который часто упоминал о нем в своих сочинениях [8, с. 199]. Русский писатель увлекся творчеством итальянского поэта не случайно. Осмысление личной и литературной судьбы Тассо связано с долгими и серьезными размышлениями Батюшкова о нелегком положении творцов в современной ему российской действительности. Судьба Тассо стала для него образцом несчастий поэта и была осмыслена писателем автобиографически. Торквато начал увлекать русского поэта в тяжелый для него период. К.Н. Батюшков пережил душевный упадок после участия в событиях Отечественной войны. Философия наслаждения земными радостями среди страданий человека в условиях разрухи и страха подвергается сомнению. Русский писатель обращается к реакционным философским идеям, пытается найти ответы, на волнующие вопросы в религии, мечтает о прогрессивном развитии страны, об отмене крепостничества. В общей атмосфере постоянных творческих и духовных поисков он все чаще обращается к мысли о судьбе поэта, вынужденного постоянно противостоять событиям окружающей его действительности. Батюшков подчеркивал, что эта борьба часто бывала уделом людей искусства, которые тонко чувствуют этот мир и резче всего ощущают его несправедливость и жестокость.

Увлечение итальянской словесностью началось у Батюшкова с поэмы Тассо «Освобожденный Иерусалим», которую он начал переводить в 1808 году. Изначально русский писатель планировал перевести все произведение, но отказался от своего намерения, так как считал, что это не даст ему ни материальной обеспеченности, ни литературной. Безусловно, работа над «Иерусалимом» оказалась тяжелой, было нелегко перенести оригинал на русский слог, поэтому Батюшков сомневался в качестве выполняемой работы. Несомненно, наследие Тассо начало осмысляться русским писателем с биографии итальянского поэта. А знакомство с «Освобожденным Иерусалимом» стало следующим важным этапом в понимании личности итальянского писателя. Тассо в интерпретации Батюшкова – это образ поэта-странника. Таким итальянский гений встречается в тех автобиографических эпизодах «Освобожденного Иерусалима», где рассказывает о своей судьбе.

Одновременно с переводом поэмы, К.Н. Батюшков начинает работу над произведением «К Тассу» (1808). Послание становится первой попыткой русского поэта

воспроизвести печальный образ любимого автора. Произведение является вольным переводом французского стихотворения Ж.-Ф. Лагарпа. В нем К.Н. Батюшков отразил тему борьбы итальянского поэта с жестоким роком. Первая строфа стихотворения Батюшкова представляет собой обращение к тени Тассо. Лирический герой просит позволения коснуться «бессмертного венца» [1, с. 196] итальянского гения. Здесь он подчеркивает величие любимого автора, а себя называет «безвестным певцом» [1, с. 196], умаляя, таким образом, значение собственного творчества перед талантом Тассо. Во второй строфе появляется образ прекрасного Элизия, в котором итальянский гений воссоединится со своей возлюбленной. Анализируя эту часть послания, можно говорить о том, что личность Тассо была осмыслена Батюшковым в рамках биографической легенды. Активным изучением данного понятия занимался Б.В. Томашевский. Он развил мысль о том, что существует такой тип писателей, которые всей своей жизнью вольно или невольно создают определённый миф, во многом обуславливающий понимание, создаваемого ими творчества. Восприятие биографии Тассо Батюшковым происходило в рамках данного понятия. Согласно биографической легенде итальянский поэт был влюблен в принцессу Элеонору д'Эсте, сестру герцога Альфонсо II; возмущенный такой дерзостью со стороны незнатного писателя, он велел посадить его в сумасшедший дом, где Тассо провел долгие годы, полные унижения. Осмысляя в лирическом плане биографию Тассо и отражая такое восприятие в послании, Батюшков подтверждает свою принадлежность к романтической школе. Судьба любимого поэта поэтизируется русским писателем.

В этой же строфе писателем вводится тема преждевременного «несчастья и величия» [1, с. 197] Тассо. С самого детства он становится жертвой изгнания, но, вместе с тем, и обладателем небывалого поэтического таланта. Следующая часть послания посвящена описанию впечатлений от батальных сцен поэмы «Освобожденный Иерусалим». Здесь возникают мифологические образы Феба, Эвмениды и Марса, которые используются как прием возвеличивания, как утверждение высокого стиля работы итальянского поэта. Далее в строках произведения возникает образ Тассо- «бога любви» [1, с. 197], эта метафора воздает хвалу гениальности писателя. В данной части произведения активно используется приём контраста: вражда – любовь, цветы – меч, дивные мечты – мрачные красоты. В своей работе «Батюшков и литература Италии» И.А. Пильщиков провел работу по соотношению батюшкинского послания и его французского оригинала и подчеркнул, что в 39-60 строках, которые представляют собой пересказ избранных эпизодов «Освобожденного Иерусалима», Батюшков отходит от Лагарпа и обращается к оригиналу произведения Тассо [6, с. 15]. Включая в послание фрагмент из величайшей поэмы, писатель подчеркивает ее историческую значимость, что придает особенный колорит стихотворению. 60-90 строфы описывают заточение Тассо. Веселье толпы здесь противопоставляется гибели таланта итальянского гения. Лирический герой использует риторические вопросы и восклицания, чтобы передать свои чувства, связанные с ощущением несправедливости по отношению к участи великого поэта. В этой части послания используются обращения («О, вы, которых яд...»), «О, милосердны боги»), которые прямо указывают на виновников страданий Тассо. Можно отметить и обилие эпитетов, передающих общее настроение несправедливости и жестокости: «острый яд», «притворная хвала», «чаша ядовита», «темница мрачная», «печаль глубокая», «мучения лютые», «бесчестная зависть», «адская клевета» [1, с. 198]. Русский поэт подчеркивает, что Торквато затравила злобная и консервативная придворная среда, в которой он вынужден был жить. Заключительная часть послания «К Тассу» вводит тему «триумфа и смерти» [1, с. 200]. В момент, когда жестокий рок посылает итальянскому гению луч надежды и озарения, его величие омрачает смерть. Лирический герой этими строками в очередной раз указывает на сложность судьбы любимого автора, на ее несправедливое к нему отношение. В финальных строках послания звучит торжественная песнь, посвященная великому поэту, чья жизнь продолжается в памяти потомков. Важно, что русский писатель дает здесь свою вариацию данной темы. [6, с. 16]. Он увенчал образ Тассо бессмертием. Таким образом, в послании Батюшков создает образ гонимого страдальца Тассо. Русский

поэт подчеркивает, что в его судьбе заключено два контрастных начала, – «величие» и «несчастье».

Самое крупное произведение о Тассо Батюшков создал в послевоенную пору. В 1817 в свет выходит его историческая элегия «Умиравший Тасс». Русский поэт проявил оригинальность в разработке образа итальянского автора и создал русское произведение о Торквато, основанное на конфликте его с действительностью. В данной элегии Батюшков продолжает традицию образа поэта-скитальца Тассо. Одной из центральных тем в произведении становится – духовное одиночество и неприятие творца в окружающем его мире. Начинается элегия с изображения торжества в Риме:

Какое торжество готовит древний Рим?
Куда текут народа шумны волны?
К чему сих аромат и мирры сладкий дым,
Душистых трав кругом кошницы полны? [1, с. 20-21]

Здесь активно используются риторические вопросы, создающие образ лирического героя-путешественника, который ходит по Риму, на все смотрит с неподдельным интересом и желает узнать причину всеобщего торжества. Оказывается, что в Капитолии готовятся венчать лаврами великого Тассо. В следующих строфах, на приеме контраста, картина величественного триумфа сменяется описанием кельи умирающего гения. Лирический герой оставляет шумную толпу, он обращает все внимание на личность итальянского поэта. Сравнивая произведения «К Тассу» и «Умиравший Тасс» можно заметить, что понимание судьбы итальянского поэта претерпело у Батюшкова своеобразную эволюцию. Помимо влияния людей, которые стали главной причиной страданий Тассо в послании, в элегии Батюшков особое внимание уделяет образу судьбы, он указывает на ее разрушительную силу по отношению к итальянскому гению. Русский поэт обращался к религии в период душевного кризиса, чтобы внутренние конфликты, и в его произведениях появились мистические мотивы [8, с. 186-187].

Следующий фрагмент элегии выполнен поэтом удачно с точки зрения построения художественного произведения. Батюшков включает в повествование монолог самого Тассо. Русский поэт как бы дает возможность итальянскому гению самостоятельно передать свои чувства. Для исполнения данной композиционной идеи К.Н. Батюшкову было необходимо пережить в собственной душе все то, что чувствовал великий Торквато. В своем монологе Тассо первым делом обращается к Риму:

....о, дайте мне взглянуть на пышный Рим...
О, древнее квиритов пепелище!
Земля священная героев и чудес!
Развалины и прах красноречивый! [1, с. 22]

Этот могучий город для итальянского поэта навсегда останется источником вдохновения и творческих сил. Важно отметить с каким восторгом описывает его лирический герой, он использует многочисленные эпитеты: «пышный Рим», «древнее пепелище», «земля священная», «развалины и прах красноречивый», «унылых стен». Животрепещущая природа и величественная древность Рима составляют все, к чему стремиться душа страдальца. Лирический герой начинает размышлять о своих скитаниях, он называет себя «изгнанником и бедным странником» [1, с. 22], признается, что с самого детства был отвергнут обществом. В следующей части своего монолога Тассо прямо указывает на виновников своих несчастий: «Феррара... фурии... и зависти змия!..». Этими строками К.Н. Батюшков в очередной раз заостряет внимание на конфликте поэта с действительностью. Именно из-за этих мучителей Тассо вынужден скитаться и находиться в вечном изгнании. Далее в элегии лирический герой, за которым скрывается образ итальянского поэта, выражает глубокую мысль – «гений мой в страданиях укрепился» [1, с. 23]. Несмотря на все несчастия и неудачи, он признает, что все эти обстоятельства жизни закалили его, а творческое дарование стало практически нерушимым. В этой же части монолога Тассо вспоминает о своей величайшей работе

«Освобожденный Иерусалим». Включая образы из данного произведения в элегию, К.Н. Батюшков подчеркивает историческую значимость поэмы.

В заключении Тассо знаменует победу нас всеми несчастьями, омрачившими его жизнь. В душе поэта зарождается благородная гордость, ведь в борьбе со всеми сложностями он не потерял свое достоинство и оставил после себя наследие, которое станет судьей для его врагов: «Триумф святой! победа чистой веры!» [1, с. 24]. Монолог Тассо прерывается, и К.Н. Батюшков отражает в дальнейшем повествовании печальную и одновременно прекрасную картину кончины великого итальянского автора. Душа Тассо стремится к бессмертию, к тому месту, где он наконец обретет счастье. Лирический герой использует обращения, чтобы провозгласить предсмертные слова полные надежды и величия:

О братья! о друзья! не плачьте надо мной:
Ваш друг достиг давно желанной цели.
Отыдет с миром он и, верой укреплен,
Мучительной кончины не приметит... [1, с. 25]

Последние строфы элегии как бы подводят итог всем размышлениям. Лирический герой нарекает своего любимого автора эпитетом «божественный» [1, с. 25] и отмечает, что скорбь после смерти Тассо легла на весь Рим. Русский автор считал, что память о великом гении будет жить в веках и продолжит волновать умы людей. К.Н. Батюшков в своей элегии отразил все то, что пришлось пережить Т. Тассо. Его судьба стала реальным воплощением несчастий, гонений и скитаний. Русский поэт болезненно ощущал все это и переносил опыт любимого автора на свою жизнь. Он страшился той же участи. По сути «Умиравший Тасс» – это произведение, завершающее творческий путь Батюшкова, которого к тому времени уже одолевал душевный недуг.

Образ Тассо стал центральным в поэзии Батюшкова. Его творчество непосредственно повлияло на восприятие писателем темы судьбы поэта. Писатель видел в страданиях итальянского гения отражение той несправедливой действительности, в которой живут люди искусства. В образе поэта-скитальца вырисовывается и характер странника-Батюшкова, который переживал серьезный духовный разлад с внешним и внутренним миром. Русскому поэту Тассо был близок во многих жизненных аспектах, он осмыслил личность итальянского автора самобытно и оригинально. В его интерпретации образ Торквато приобрел особенные черты: это несчастный страдалец, бессмертный, божественный поэт и бессильный перед судьбой творец. Писатель понимал, что страдания писателей, их отреченность и невозможность до конца быть понятыми – это то, что часто случается с творческими личностями, они обречены на такое существование не только влиянием общества, но и судьбой. Русский гений соотносил себя с таким примером и пытался понять свое место в этом мире, он хотел, чтобы его творчество было значимо для русской литературы. Осмысляя тему судьбы поэта через творческое наследие Тассо Батюшков по сути предвещает собственную участь.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Батюшков К.Н. Стихотворения / Сост. И.О. Шайтанова. – М.: Художественная литература, 1987. – С. 320.
2. Благой Д.Д. Три века: из истории русской поэзии XVIII, XIX и XX веков / Д.Д. Благой. – М.: Советская литература, 1933. – С. 380.
3. Кошелев В.А. К.Н. Батюшков. Странствия и страсти / В.А. Кошелев, ред. Т. Марусяк. – М.: Современник, 1987. – С. 354.
4. Майков Л.Н. Батюшков, его жизнь и сочинения / Л.Н. Майков. – СПб.: Типография В.С. Балашева, 1887. – С. 367.
5. Пильщиков И.А. Батюшков и литература Италии: Филологические разыскания / Под ред. М.И. Шапира. – М.: Языки славянской культуры, 2003. – С. 314.
6. Томашевский Б.В. Литература и биография / Книга и революция. – 1923. – № 4. – С. 6-9.

7. Фридман Н.В. Поэзия Батюшкова / Н.В. Фридман. – М.: Наука, 1971. – С. 384.

REFERENCES

1. Batyushkov K.N. Stihotvoreniya / Sost. I.O. SHajtanova. – М.: Hudozhestvennaya literatura, 1987. – S. 320.
2. Blagoj D.D. Tri veka: iz istorii russoj poezii poezii XVIII, XIX i XX vekov / D.D. Blagoj. – М.: Sovetskaya literatura, 1933. – S. 380.
3. Koshelev V.A. K.N. Batyushkov. Stranstviya i strasti / V.A. Koshelev, red. T. Marusyak. – М.: Sovremennik, 1987. – S. 354.
4. Majkov L.N. Batyushkov, ego zhizn' i sochineniya / L.N. Majkov. – SPb.: Tipografiya V.S. Balasheva, 1887. – S. 367.
5. Pil'shchikov I.A. Batyushkov i literatura Italii: Filologicheskie razyskaniya / Pod red. M.I. SHapira. – М.: YAzyki slavyanskoj kul'tury, 2003. – S. 314.
6. Tomashevskij B.V. Literatura i biografiya / Kniga i revolyuciya. – 1923. – № 4. – S. 6-9.
7. Fridman N.V. Poeziya Batyushkova / N.V. Fridman. – М.: Nauka, 1971. – S. 384.

Информация об авторе

В.А. Дрофа – студент 3 курса, направления Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки: русский язык и литература).

Information about the author

V.A. Drofa – 3rd year student, Pedagogical education (with two training profiles: Russian language and literature).

Клавдия Геннадьевна Капитонова

*Рязанский государственный университет имени С.А. Есенина, Рязань, Россия,
kapitonova_klava@mail.ru*

Научный руководитель – Е.С. Богданова, кандидат педагогических наук, доцент кафедры гуманитарных и естественно-научных дисциплин и методик их преподавания РГУ им. С.А. Есенина.

ЦИФРОВОЙ СТОРИТЕЛЛИНГ КАК МЕТОД РАЗВИТИЯ СВЯЗНОЙ РЕЧИ МЛАДШЕГО ШКОЛЬНИКА НА УРОКАХ РУССКОГО ЯЗЫКА В УСЛОВИЯХ ЦИФРОВИЗАЦИИ

Аннотация. В статье рассматривается цифровой сторителлинг как эффективный инструмент для развития связной речи младшего школьника. Выделены типы сторителлинга (устный, письменный, цифровой), особое внимание уделяется цифровому сторителлингу. Описаны возможности таких платформ, как Mysimpleshow, Объясняшки, PowToon. Приведён пример использования данного метода для написания сочинения в III классе, с помощью таблицы-плана и «зарисовки» для истории. Подчёркивается эффективность использования сторителлинга для младших школьников на уроках русского языка.

Ключевые слова: сторителлинг, цифровой сторителлинг, связная речь, цифровизация, дети поколения Z

Clavdia G. Kapitonova

*Ryazan State University named after S.A. Yesenin, Ryazan, Russia,
kapitonova_klava@mail.ru*

The scientific supervisor is E.S. Bogdanova, Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of the Department of Humanities and Natural Sciences and Methods of Teaching Them at S.A. Yesenin Russian State University.

DIGITAL STORYTELLING AS A METHOD OF DEVELOPING COHERENT SPEECH OF A JUNIOR SCHOOLBOY IN RUSSIAN LANGUAGE LESSONS IN THE CONTEXT OF DIGITALIZATION

Abstract. The article considers digital storytelling as an effective tool for the development of coherent speech of a junior student. The types of storytelling (oral, written, digital) are highlighted, special attention is paid to digital storytelling. The capabilities of platforms such as Mysimpleshow, Explainers, PowToon are described. An example of using this method to write an essay in grade III, using a plan table and a "sketch" for history, is given. The effectiveness of the use of storytelling for younger students in Russian language lessons is emphasized.

Key words: storytelling, digital storytelling, connected speech, digitalization, children of generation Z

Характерной чертой образовательного пространства сегодня является цифровая трансформация образования. Российские педагоги трактуют цифровую трансформацию образования как неизбежный процесс изменения содержания, методов, организационных форм учебной работы, который разворачивается в быстро развивающейся цифровой образовательной среде [4; 141].

Процесс цифровизации оказал огромное влияние на образовательную сферу особенно в период пандемии. Режим дистанционного обучения увеличил в значительной мере использование электронных образовательных ресурсов. Изменившиеся условия остро ставят перед каждым учителем проблему формирования у детей универсальных учебных умений и способностей, которые будут способствовать успешной самореализации учащихся и развитию общества в целом. В связи с этим особенно актуализируется вопрос о повышении качества учебного процесса по русскому языку, о поиске новых, более эффективных методов и приёмов обучения связной речи, а также развитию творческих и умственных способностей учащихся. Одним из возможных путей преодоления этой проблемы может стать использование учителем цифровых технологий обучения на уроках русского языка, способствующих развитию связной речи и учитывающих особенности детей поколения Z.

Рассмотрим такой современный метод развития связной речи, как «сторителлинг» (англ. *storytelling*: *story* – история, *telling* – представление), то есть рассказывание историй. От обычной истории сторителлинг отличается тем, что это не обычное повествование, а рассказ, целью которого является привлечение внимания и воздействие на чувства и эмоции слушателей или читателей. Данный метод заимствован из маркетинговой сферы. Его придумал Дэвид Армстронг – глава крупнейшей международной корпорации. Он считал, что «истории, рассказанные от своего имени, легче воспринимаются слушателями, они увлекательнее и интереснее, чем читаемая книга» [3; 30]. Метод «сторителлинг» очень многогранен, он может решать как обучающие, развивающие, так и воспитательные задачи. Продуктом речевой деятельности могут быть как реальные, так и выдуманные, даже сказочные истории.

Выделяют три вида педагогического сторителлинга: классический, активный, цифровой.

1. Классический (устный) сторителлинг. Педагог берёт на себя ведущую роль рассказчика, а ученики являются активными слушателями. Данный вид чаще всего используется на уроках русского языка при объяснении новой темы.

2. Активный (письменный) сторителлинг. Учитель предлагает детям интересную завязку истории (сказки) и обязательно открытый финал, что позволяет ученикам продолжить рассказ, придумав и развив собственный сюжет.

3. Цифровой (мультимедийный) сторителлинг. Рассказывание истории дополняется визуальными компонентами (видео, инфографика) [1; 41].

Остановимся подробно на последнем виде сторителлинга, который сочетает в себе элементы как устного, так и письменного видов, поэтому является эффективным для развития связной речи младшего школьника. Цифровой сторителлинг относится к интегрированным обучающим средствам и включает в себя визуальную, образную, музыкальную и словесную составляющие, дающие возможность всем ученику высказать своё мнение, изложить одну и ту же точку зрения через призму собственного восприятия и творчески реализовать её [2; 18]. Данный метод позволяет ученикам развить в себе широкий спектр необходимых в цифровую эпоху компетенций: коммуникативная, образовательная, познавательная, информационная. В школьной практике у учащихся начальной школы наблюдается недостаточный уровень сформированности коммуникативно-речевых умений и навыков. Младшие школьники испытывают сложности в построении монологического высказывания как в устной, так и в письменной форме. Цифровая среда предоставляет возможности для развития связной речи учащихся, воображения, памяти и формирования коммуникативной компетенции.

Mysimpleshow (<https://videomaker.simpleshows.com/>) – платформа, которая позволяет быстро трансформировать текст в анимированный видеоролик. Сервер располагает рубрикаторм тем с большой коллекцией готовых рисунков. По теме работы ученик на платформе создаёт черновик будущего рассказа: выбирает рубрику и подходящую тему. Следующий шаг – написание самого текста истории. Программа автоматически разбивает текст на смысловые части и даёт подсказки относительно информации, которая должна быть

включена в каждую часть. Затем программа предлагает готовые изображения, которые помогут проиллюстрировать созданный текст. На заключительном этапе автор (ученик) должен озвучить созданный видеоролик. Это сделать он может самостоятельно или воспользоваться закадровым голосом рассказчика.

Объясняшки (<https://mysloteka.ru/product/xplain2me>) – это мобильное приложение, которое позволяет создавать рисованные и информативные видеоролики. Процесс создания объясняющего ролика сам по себе приводит к глубокому пониманию темы, а программа «Объясняшки» позволяет технически создать ролик всего за пару минут. Сначала ученики придумывают и пишут тексты историй. Затем озвучивают их, выделяют в тексте смысловые фрагменты и синхронизируют со звуковой дорожкой. На заключительном этапе дети рисуют образ для каждого смыслового фрагмента.

PowToon (<https://www.powtoon.com/>) – это онлайн платформа, которая позволяет создавать анимационные презентации и анимированные образовательные видеоролики. На платформе есть готовые шаблоны с функцией редактирования в рубрике Templates, которые разделены по категориям. Программа дает возможность загрузить изображения и видео, добавить аудиоматериал или записать свой голос на платформе. В библиотеке инструментов сервиса доступны персонажи, которым можно придать движения, эмоции, позы, а также аксессуары, фон, тематические сцены и шаблоны.

Сторителлинг можно использовать на уроке русского языка или в системе внеурочных занятий для составления связного высказывания. Например, задание для сочинения в 3 классе может быть сформулировано следующим образом.

Придумай и напиши продолжение истории, опираясь на вопросы в конце текста.

Однажды тебе снится сон, что ты отправился в лес за ягодами и набрёл на избушку, украшенную полевыми цветами. Оказавшись внутри, ты увидел старичка с длинной белой бородой, который сидел на кресле около камина. У него на коленях лежал необычный кот, шерсть которого была фиолетово-розового цвета. Кот протяжно мяукнул, поздоровавшись с тобой, а старичок улыбнулся и предложил выбрать в подарок одну волшебную вещь из тех, которые ты найдешь в большом золотом сундуке...

Как ты себя чувствовал, оказавшись в таком необычном месте? Расскажи, что ты решил выбрать из сундука и почему? Что происходило с тобой в этой истории дальше? Пригодился ли тебе волшебный предмет?

Такая завязка для истории увлекает учащихся и мотивирует их на создание связного высказывания. Для написания сторителлинга можно использовать таблицу-план, которая будет опорой для создания учащимися собственной истории.

Таблица 1

Сюжет создания сторителлинга

Элементы сюжета	Опорные вопросы	Примеры
Экспозиция и завязка.	Кто или что?	Старший брат Саша и младшая сестра Лиза. Рассказ ведётся от лица Саши.
	Какой или какие они?	Я высокий, худой, но очень сильный, а также весёлый и смелый. Мне 11 лет. У меня светлые волосы, карие глаза, а лицо покрыто веснушками. Я одет в синие шорты, белосинюю футболку, а на ногах всегда мои любимые и удобные кеды. Моя сестрёнка Лиза очень милая девочка лет шести с очаровательной улыбкой и ямочками на щеках. У неё длинные золотистые волосы, которые всегда заплетены в две пышных косички с розовыми бантиками на конце. У Лизы яркие, красивые глаза голубого оттенка. Она очень мечтательна, доверчива и немного обидчива. Сестрёнка

		одета в джинсовый сарафан и розовые сандали.
Обстановка	Когда?	Мне приснился один солнечный день беззаботного лета.
	Где?	Мы очутились в волшебной избушке старичка, которая была расположена в обычном лесу около их дома.
	Какое это место?	<p>Избушка с виду была совершенно неприметной и старой. Крыша покосилась, окна были настолько мутные, что через них ничего нельзя было увидеть, снаружи она была обшарпанной и тусклой. Но было удивительно, что вокруг такого ветхого дома, было так много красивых цветов, которые на первый вид казались обычными полевыми цветами, но стоило подойти ближе, они словно оживали и начинали напевать какую-то волшебную песню. Эти загадочные растения заманили меня и Лизу в избушку.</p> <p>Открыв дверь, мы очутились как будто бы в сказке. Внутри этого неприметного домика была таинственная, волшебная и немного пугающая атмосфера. Пахло травяными отварами, сладкой выпечкой и свежескошенной травой. Вместо потолка было бескрайнее звёздное небо, а вместо пола невероятно мягкая трава. В центре комнаты сидел старичок с длинной седой бородой, а на его коленях сидел кот фиолетово-розового цвета. Слева от них стоял большой золотой сундук, украшенный алмазами.</p>
Развитие действия	Что делали герой и другие персонажи истории?	<p>Кот протяжно мяукнул, поздрававшись с нами, а старичок улыбнулся и предложил мне и Лизе выбрать в подарок одну волшебную вещь из тех, которые мы найдём в большом золотом сундуке. Когда я открыл сундук, мы увидели три вещи: волшебную палочку, конфету и кепку.</p> <p>Кот спрыгнул на пол, подошёл к нам и рассказ какой волшебной силой обладает каждая из вещей. Волшебная палочка могла перемещать в любое место человека, стоит лишь взять её в руку, закрыть глаза и представить, где ты хочешь оказаться. Конфета может ответить на любой вопрос, какой бы мы ей не задали. Кепка может превратить человека в любое животное, нужно лишь надеть её на голову и представить то животное, в которое ты хочешь превратиться.</p>
	Почему?	<p>Нас заинтересовали все три вещи, но после долгих споров, мы реши выбрать волшебную конфету.</p> <p>Между мной и сестрой возник конфликт: какой вопрос задать, ведь конфета одна, а их двое. Пока мы спорили и придумывали всё новые и новые вопросы, передавая конфету из рук в руки, кот так громко мяукнул, что маленькая Лиза испугалась и уронила конфету. А та покатила к двери и исчезла за её пределами.</p>
Кульминация и развязка	Как решить проблему?	Мы с сестрёнкой выбежали из избушки и сразу бросились искать в цветах конфету, но нигде не могли её найти. Я был очень обижен на сестру и сказал, что это она во всём виновата. Лиза не знала, что мне ответить. Она стояла и смотрела на меня своими большими глазами и, наверное, была согласна со мной, ведь она действительно от испуга уронила конфету. Я отвернулся от сестры и продолжил искать пропажу.

Эпилог	Что произошло потом?	<p>Я так ничего и не нашёл, как вдруг услышал голос Лизы: «Смотри, а избушка пропала!»</p> <p>Я обернулся и увидел, что на месте, где была избушка, растут цветы и теперь мы не сможем вернуться к старичку и попросить новую волшебную конфету. Я так сильно рассердился на сестру и сказал:</p> <p>– «Если бы ты меня послушала, все было бы иначе»</p> <p>– «Я хотела задать свой вопрос, а ты не разрешал. Сам виноват» – промолвила сквозь слёзы Лиза.</p> <p>– «Мой вопрос был интереснее» - строго сказал я.</p> <p>– «А почему мой вопрос не интересен?» – обиженно произнесла сестрёнка.</p> <p>– «Ты ещё маленькая и ничего не понимаешь» - зло ответил я.</p> <p>– «А, раз так, я с тобой общаться не буду» – сказала Лиза, села на траву и горько заплакала.</p>
	Мораль или главная идея сказочной истории.	<p>Слушая нашу ссору, один из цветков вдруг напел: «Спорить гораздо легче, чем понимать»</p> <p>Я посмотрел на цветок, потом на маленькую сестрёнку, которая рыдала сидя на траве и задумался: «Может это я во всём виноват?». После пары минут раздумий, я понял, что как старший брат, я должен был не допустить ссоры и предложить придумать общий вопрос. Я подошёл к сестрёнке, попросил прощение и Лиза, глядя на меня своими заплаканными глазами, улыбнулась и обняла меня.</p>

После того как ученики написали сочинение, они могут в качестве домашнего задания выбрать одну из названных выше платформ, чтобы создать анимированный видеоролик своей истории, озвучив его, соблюдая паузы, передавая эмоции и настроение героев. Данный комплекс заданий развивает как устную, так и письменную связную речь, кроме того ученик может проявить свои творческие возможности.

Для младших школьников использование такого метода, как цифровой сторителлинг, является привлекательным и эффективным:

- 1) способствует развитию устной и письменной речи;
- 2) мотивирует к созданию текстов необычной формой и подачей материала;
- 3) развивает творческое воображение и логическое мышление;
- 4) облегчает процесс запоминания сюжета произведения (при составлении рассказов на основе прочитанного);
- 5) учит делить текст на смысловые части.

Таким образом, цифровой сторителлинг – это эффективный инструмент в арсенале современного педагога, который следует применять на уроках русского языка и в системе внеурочных занятий для развития связной речи младшего школьника.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Грушевская В.Ю. Применение метода цифрового сторителлинга в проектной деятельности учащихся // Педагогическое образование в России. – 2017. – №6. – С.38-44.
2. Назарова О.С. Цифровой сторителлинг как современная образовательная практика // Гуманитарная информатика. – 2018. – №15. – С.15-28.
3. Новичкова А.В. Воскресенская Ю.В. Сторителлинг как современный инструмент управления персоналом // Науковедение. – 2014. – № 6. – С.27-39.

4. Шамшович В.Ф. Цифровая трансформация образования / В.Ф. Шамшович, Н.Ю. Фаткулин, Л.М. Глушкова, Л.А. Сахарова // Вестник УГНТУ. Наука, образование, экономика. – 2020. – №1. – С. 136-145.

REFERENCES

1. Grushevskaya V.YU. Primenenie metoda cifrovogo storitellinga v proektnoj deyatel'nosti uchashchihsya // Pedagogicheskoe obrazovanie v Rossii. – 2017. – №6. – S.38-44.
2. Nazarova O.S. Cifrovoy storitelling kak sovremennaya obrazovatel'naya praktika // Gumanitarnaya informatika. – 2018. – №15. – S.15-28.
3. Novichkova A.V. Voskresenskaya YU.V. Storitelling kak sovremennyy instrument upravleniya personalom // Naukovedenie. – 2014. – № 6. – S.27-39.
4. SHamshovich V.F. Cifrovaya transformaciya obrazovaniya / V.F. SHamshovich, N.YU. Fatkulin, L.M. Glushkova, L.A. Saharova // Vestnik UGNTU. Nauka, obrazovanie, ekonomika. – 2020. – №1. – S. 136-145.

Информация об авторе

К.Г. Капитонова – магистрант 2 курса, направления Педагогическое образование.

Information about the author

K.G. Kapitonova – 2nd year master's student, Pedagogical education.

Линара Рустамовна Курбанова

Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета, Стерлитамак, Россия, pervostotskaya@mail.ru

Научный руководитель – Р.Х. Каримова, кандидат филологических наук, доцент кафедры романо-германской филологии ФГБОУ ВО «Стерлитамакский филиал БашГУ»

СЛОВООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ МОДЕЛИ ЛЕКСИКИ ЭКОНОМИЧЕСКИХ ТЕКСТОВ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ

Аннотация. В статье приводятся теоретические основы исследования словообразовательных моделей английского языка, проводится анализ структурных особенностей экономической лексики в газетных текстах; выделяются тематические группы с целью выявления производности словообразовательных моделей.

Ключевые слова: сложные слова, производные слова, тематический анализ, экономическая лексика

Linara R. Kurbanova

Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, Russia, pervostotskaya@mail.ru

Scientific supervisor – R.H. Karimova, Candidate of Philological Sciences, Associate Professor of the Department of Romano-Germanic Philology of the Sterlitamak Branch of BashGU

WORD-FORMATION MODELS OF THE VOCABULARY OF ECONOMIC TEXTS IN ENGLISH

Abstract. The article presents the theoretical foundations of the study of word-formation models of the English language, analyzes the structural features of economic vocabulary in newspaper texts; thematic groups are highlighted in order to identify the derivation of word-formation models.

Keywords: compound words, derived words, thematic analysis, economic lexis

Язык – инструмент нашего познания и коммуникации – непрерывно изменяется и развивается в связи с постоянным движением общества, обогащением социокультурных элементов, техническим прогрессом. Из года в год устаревают одни реалии, а на их смену приходят новые. Все это непременно отражается в словарном составе каждого языка.

На сегодняшний день пополнение словарного состава английского языка происходит разными способами, а именно: путем заимствований слов из других языков, при помощи словопроизводства (деривации – создания языковой единицы на основе другой) и словосложения. Отличительной особенностью английского языка является ее способность образовывать новые словарные единицы.

Для анализа моделей и их продуктивности в английском языке нами была отобрана лексико-тематическая группа на основе газетных экономических текстов. Хотелось бы отметить, что лексика представленной группы имеет свои характерные особенности, и ряд черт, свойственные английскому языку; и, кроме того, характеризуется многообразием частных случаев, присущих отдельным газетным жанрам, публикациям: «Помимо простых

слов лексика газеты широко использует как продуктивные, так и малопродуктивные способы образования»[2].

Целью работы является осуществление анализа словообразовательных моделей лексики экономических текстов.

Однако, прежде чем приступить к непосредственному анализу, необходимо представить основные положения теории словообразования в английском языке.

Как известно, словообразование как особый раздел языкознания выделилось в IX веке в трудах таких лингвистов как И.А.Бодуэн де Куртэнэ (термин «морфема»), В.А.Богородицкий и др. Немалый вклад в развитие науки, в дальнейшем, внесли Е. А. Земская, В. В. Виноградов, А. Н. Тихонов.

Благодаря вкладу ученых мы можем говорить о том, что, с целью образования нового слова, морфема должна быть словообразующей, и это возможно посредством ее присоединения к производящей основе.

Большая часть словарного запаса английского языка пополняется двумя основными способами:

1) создание новых лексем из старых с помощью добавления аффикса к ранее существующим формам (или же переход слова из одной части речи в другую) – словопроизводство;

2) объединение слов для получения соединений – словосложение[3; 241-243].

Итак, словообразование – образование новых слов путем соединения друг с другом корневых и аффиксальных морфем, а также основ (баз) данного языка в разных комбинациях по определенным моделям, включающим правила чередования звуков, определяющим тот или иной характер соединения[1].

Таким образом, на основе исследований ученых мы можем сказать, что образование новых слов в английском языке может проходить путем словосложения (соединение 2 слов – word-composition), словопроизводства или деривации (образование нового слова на основе другого – word-formation). Данные модели являются основными способами словообразования. Кроме того, выделяют следующие: акронимы (acronymy), сокращение (shortening), заимствования (borrowings), отличительное ударение (distinctive stress), чередование (sound-interchange), редеревация (back-formation) и смешивание (blending).

В нашей отобранной лексико-тематической группе «Экономическая лексика» (далее – ЛТГ) представлены не все виды словообразования, что показывает продуктивность и частотность определенных моделей.

Экономика является неотъемлемой частью нашей жизни. Ее интеграция лексики в простую речь не может не привлекать специалистов, которые рассматривают данный процесс под преломлением на определенную специфику деятельности. Данная мотивировка позволила нам отобрать лексику экономических газет и, в дальнейшем, проанализировать их.

Для исследования нами было отобрано 44 слова [6, 7]. Из них: 42 являются исконно английскими. К заимствованиям относятся лексемы *tax* и *import*.

Отобранные слова мы распределили на тематические подгруппы на основе словарей А. А. Прошиной, а так же дополнительного Интернет-ресурса – «Инглекс Блог»[5]. Результат приведен в таблице 1.

Тематические подгруппы «Экономическая лексика»

Базовая терминология	Профессии и агенты в сфере экономики и финансов	Банковское дело banking	Финансы и бухгалтерский учет finance and accounting	Налогообложение и аудит taxation and auditing	Бизнес и инвестиции business and investment	Профессиональные жаргонизмы	Названия организаций
benefit – приносит пользу	logistician – логист	housing – жилье	profit – приносит прибыль	tax – облагать налогом	import – ввоз	kickback – «откат»	WTO - World Trade Organization
macro-economics – макроэкономика	bankrupt – банкрот	banking – Банковское дело	budget – включать в бюджет	VAT – НДС	e-commerce – электронная коммерция	skint – малоимущий	ESF - European Services Forum
launch – запуск, запускать	signatories – подписавшие стороны	credit-worthiness – кредитоспособность	insolvent – неплатежеспособный	slump – спад	airfreight – авиаперевозки	bankster – коррумпированный банкир	OECD – Organisation for Economic Co-operation and Development
gain – получать, прибыль	manufacture – производить	transact – совершать сделку	surge – расти		implement – реализовать		
unemployment – безработица	shareholder – акционер		income – доход		profitable – рентабельный		
competition – конкуренция			estimate – оценка		start-up – стартап		
prices – цены			book-keeping – бухгалтерия		supply – предложение		
welfare – благосостояние			crypto-currency – криптовалюта				

GDP (gross domestic product) – ВВП							
--	--	--	--	--	--	--	--

В рамках исследуемого материала ЛТГ «Экономика» можно выделить, что наиболее активно используется лексика в сфере «Финансы и бухгалтерский учет», а так же базовая терминология, далее – «Бизнес и инвестиции», «Профессии и агенты в сфере экономики и финансов». Это обуславливается постоянством взаимодействия человека с реалиями этих тематических групп в повседневной жизни. С другой стороны, менее активное использование слов в тематических группах «Банковское дело», «Налогообложение и аудит», «Названия организаций», «Профессиональные жаргонизмы» мотивируется тем, что они функционируют в более узкой среде человеческой деятельности.

Нами было отобрано большое количество слов, но в силу проведенного анализа и характера словообразования мы выделили некоторые из них, представляющие особый интерес.

Прежде всего, хотелось бы отметить, что, в рамках отобранного лексического материала, мы разобрали следующие модели словообразования.

1. Словопроизводство.
2. Словосложение.
3. Заимствования.
4. Сокращение.
5. Акронимы.
6. Редеревация.

Соответственно, из существующих моделей, не были представлены:

- 1) смешивание;
- 2) чередование;
- 3) отличительное ударение.

Описание и анализ лексики мы проводили на основе различных этимологических словарей (OnlineEtymologyDictionary, EtymoloGeek), словарей со значением, он-лайн словарями (Longman, Cambridge, т.п.) и различными Интернет-ресурсами.

С целью проведения анализа частотности словообразовательных моделей нами были рассмотрены 39 лексических единиц. В этой связи, для оптимизации обзора моделей в количественном соотношении, результаты отражены на рисунке 1.

Итак, в ходе исследования были выявлены следующие положения.

Наиболее частотной моделью является словопроизводство (11 слов), далее – словосложение (10 лексических единиц), конверсия (9 ЛЕ), акронимы (5 ЛЕ), заимствования (2 ЛЕ) и менее частотной – редеревация и сокращение (по 1 слову).

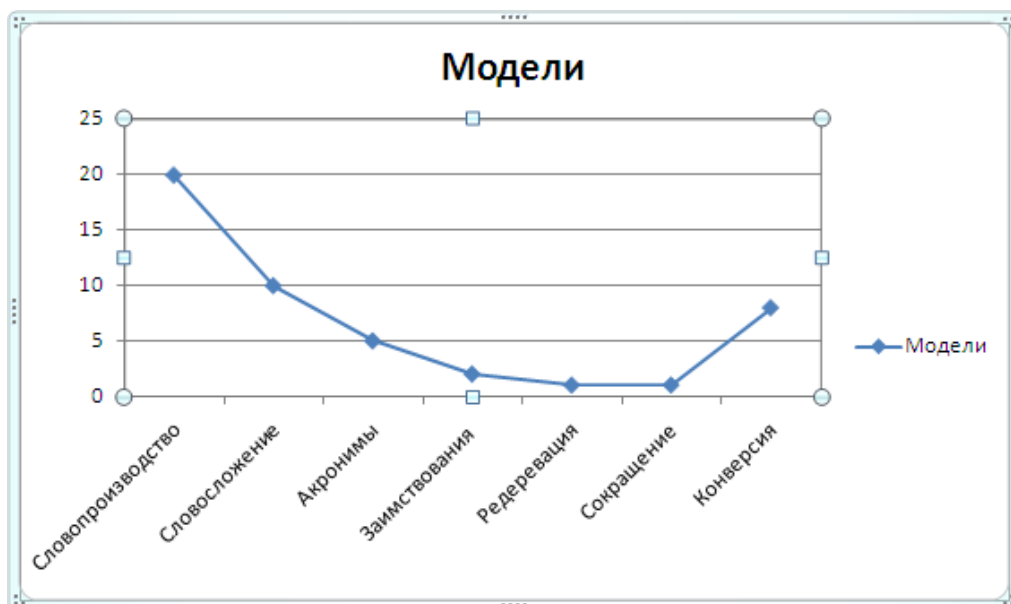


Рис. 1 Количественное соотношение словообразовательных моделей.

Рассмотрим подробнее данные положения.

Итак, нами были проанализированы 11 лексических единиц, образованных при помощи *словопроизводства*. Из них:

- 1) префиксальные, в количестве 2-х слов;
- 2) суффиксальные – 8;
- 3) префиксально-суффиксальные – 1.

По нашим подсчетам, сделанным на основании отобранного материала «Экономическая лексика», *суффиксальное образование* является наиболее производным. Слово *competition* (конкуренция) образовано от глагола *compete* посредством присоединения к нему субстантивирующего суффикса *-tion*. Следующий ряд построен на таком же принципе. *Logistician* – логист *logistic* (логистика) + суффикс *-ian*. *Profitable* (рентабельный) *profit* (извлекать выгоду) + *суф. -able*. *Manufacturer* (производитель) отглагольное существительное от *manufacture* (производить) + *суф. -er*.

Слово *signatories* образовано от основы *signatory* (подписавший соглашение) + суффикс, обозначающий множественное число *-es*.

Не менее интересным слово, образованное префиксально-суффиксальным способом, является *macroeconomics* (макрэкономика). *Преф. macro-* + *суф. economy* + *суф. -ics*.

Модель словообразования «*Конверсия*» представлена в 9 случаях. Большинство слов образованы путем перехода существительного в глагол и наоборот. На основе анализа можно выделить следующее.

1. Конверсия существительного в глагол представлена в 5 случаях (гл. *gain* (получать прибыль) – от *сущ. gain* (прибыль); гл. *benefit* (приносить выгоду) от *сущ.*, *обозначающее «выгода»*; гл. *profit* (приносить прибыль) от *сущ. «прибыль»*; гл. *budget* (включать в бюджет) от *сущ. «бюджет»*; гл. *surge* (расти) от *сущ. «рост»*; гл. *implement* (реализовать) от *сущ. «дополнительная плата»*).

2. Конверсия глагола в существительное представлена 2 случаях (*сущ. supply* (предложение) от гл. «*поставлять*»; *сущ. slump* (спад) от гл. «*резко падать*»).

3. Конверсия прилагательного от глагола – 1 (*прил. skint* (скудный) от гл. *skinned* (сленг) – «*без гроша, без денег*», используется с 1925, жаргонный вариант «*ободранный*», образовано от причастия прошедшего времени «*снимать кожу*» [4]).

Проанализировав лексику, образованную путем *словосложения*, мы обнаружили, что:

- 1) 6 слов образованы без соединительного элемента;
- 2) 2 – с соединительным элементом;
- 3) 1 – синтаксически (посредством тире).

Существительное *shareholder* (акционер) образовано путем соединения существительного *share* (доля) и существительного *holder* (владелец). Кроме того, мы можем отметить, что по способу композиции эти слова объединены без соединительного элемента, т.е. соединение – нейтральное. По такому же принципу образованы следующие лексические единицы: нар. *in* + гл. *come*, гл. *kick* + нар. *back*, сущ. *air* + сущ. *freight*, нар. *wel* + гл. *fare*, сущ. *book* + гл. *keeping*, сущ. *credit* + сущ. *worthiness*.

Среди этих единиц можно отметить, что слова *airfreight* и *shareholder*, с точки зрения степени семантической независимости компонентов, образованы сочинительной связью, так как каждый из компонентов, которые представлены одной частью речи – существительное, может свободно функционировать вне зависимости друг от друга. А *income*, *kickback*, *welfare*, *bookkeeping* и *creditworthiness* – подчинительной.

Слово *cryptocurrency* (криптовалюта) образовано от сущ. *crypt* (означающее функцию шифрования пароля) и сущ. *currency* при помощи соединительного гласного «o». С точки зрения семантической независимости компоненты соединены сочинительной связью.

Употребление сленгов, просторечий, жаргонов и т.п. слов не характерно газетной лексике. Однако, для выделения эмфазы высказывания, в цитатах и с целью придания эмоциональности выражению или тексту в целом, допускаются исключения. Так, существительное *bankster* – коррумпированный банкир – состоит из компонентов *banker* (сущ.) и образовано *gangster* (сущ.) и образовано сочинительной связью с помощью соединительного элемента «s». При этом, первый компонент представлен не в полной форме (*bank* > *banker*).

Синтаксической связью компонентов образовано слово *start-up*, которое обозначает форму организации или компании, которое соединено подчинительной связью.

Представленные аббревиатуры GDP (*gross domestic product*), OECD (*Organisation for Economic Co-operation and Development*), ESF (*European Services Forum*), WTO (*World Trade Organization*), VAT (*value-added tax*) являются 2 типом сокращений – сокращение с буквенным чтением. А сокращение VAT может так же читаться как 1 тип – как обычное английское слово.

Редеревация представлена в слове *transact*. Глагол *transact* (совершать сделку) претерпел изменение в 1580 г. от существительного *transacttion*.

Сокращение. Лексическая единица *e-commerce* (электронная коммерция) был впервые употреблен в 1998 году и образован из 2-х компонентов *electronic* (ср. *e-mail*) + *commerce*.

Займствования представлены в 2-х случаях – гл. *tax* (облагать налогом) пришел в 1300, от старофранцузского *taxer* "обложить налогом" и непосредственно от латинского *taxare* "оценивать, оценивать, получать доступ, обрабатывать"; гл. *import* (ввозить) пришел в 15 в., от латинского *importare*.

Таким образом, мы можем сделать вывод, что:

- 1) наиболее активно используется лексика в сфере «Финансы и бухгалтерский учет», а так же базовая терминология;
- 2) наиболее частотной моделью является словопроизводство, далее – словосложение, акронимы, заимствования и менее частотной – редеревация и сокращение.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Ахманова О. С. // Словарь лингвистических терминов. – М., 1966 с. 414.
2. Медиакультура страны изучаемого языка // Лекция 2 (текст). Лексическая специфика газетных текстов URL: <https://edu.kpfu.ru/mod/book/view.php?id=306728>
3. Мешков О. Д. // Словообразование современного английского языка. Монография / Академия наук СССР (М.). Кафедра иностранных языков. – Москва: Наука, 1976. - 245 с. - Библиогр.: с. 241-243. - Б. ц.
4. Онлайн Этимологический Словарь URL: <https://www.etymonline.com/search?q=skint>

5. Сайт «Инглекс Блог» // Английский для экономистов: глоссарий + 47 полезных ресурсов URL: <https://englex.ru/english-for-economists/>
6. The Economist // URL: <https://www.bbc.com/news>
7. BBC News // URL: <https://www.bbc.com/news>

REFERENCES

1. Ahmanova O. S. // Slovar' lingvisticheskikh terminov. — M., 1966 s. 414.
2. Mediakul'tura strany izuchaemogo yazyka // Lekciya 2 (tekst). Leksicheskaya specifiika gazetnyh tekstov URL: <https://edu.kpfu.ru/mod/book/view.php?id=306728>
3. Meshkov O. D. // Slovoobrazovanie sovremennogo anglijskogo yazyka. Monografiya / Akademiya nauk SSSR (M.). Kafedra inostrannyh yazykov. – Moskva: Nauka, 1976. - 245 s. - Bibliogr.: s. 241-243. - В. с.
4. Onlajn Etimologicheskij Slovar' URL: <https://www.etymonline.com/search?q=skint>
5. Sajt «Ingleks Blog» // Anglijskij dlya ekonomistov: glossarij + 47 poleznyh resursov URL: <https://englex.ru/english-for-economists/>
6. The Economist // URL: <https://www.bbc.com/news>
7. BBC News // URL: <https://www.bbc.com/news>.

Информация об авторе

Л.Р. Курбанова – студент 4 курса, направления Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки: Иностранный язык (английский), иностранный язык (немецкий)).

Information about the author

L.R. Kurbanova – a 4th year student, Pedagogical education (with two training profiles: Foreign language (English), foreign language (German)).

Диана Икболжонова Рахмонова

*Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,
Стерлитамак, Россия, dianarakhmonovaa@gmail.com*

*Научный руководитель – Р.Х. Каримова, кандидат филологических наук, доцент
кафедры германских языковСФ БашГУ*

ФЕМИННЫЕ ТИПАЖИ АНГЛОЯЗЫЧНОЙ НАРОДНОЙ СКАЗКИ

Аннотация. В статье исследуются наиболее частотные способы номинации женских персонажей на материале англоязычной народной сказки. Теоретической базой исследования служит теория лингвокультурных типажей О.А. Дмитриевой и В.И. Карасика. На основе выявленных номинаций выделяются основные феминные типажы, характерные для англоязычной лингвокультуры: типажы, сопоставимые с родом деятельности; типажы, сопоставимые с социальным происхождением; типажы, сопоставимые с родственными связями; типажы, выраженные номинациями, обозначающими принадлежность к женскому полу.

Ключевые слова: лингвокультурный типаж, гендерная лингвистика, англоязычная народная сказка, фольклористика

Diana I. Rakhmonova

*Sterlitamak Branch of Bashkir State University, Sterlitamak, Russia,
dianarakhmonovaa@gmail.com*

*Scientific supervisor – R.H. Karimova, Candidate of Philological Sciences, Associate
Professor of the Department of Germanic Linguistics at BashGU*

FEMININE TYPES OF AN ENGLISH-LANGUAGE FOLK TALE

Abstract. The article is devoted to the study of the most frequent ways of nominating female characters based on the material of an English-language folk tales. The theoretical basis of the research is the theory of linguocultural archetypes. The main feminine archetypes characteristic of the English-speaking linguoculture are distinguished: archetypes correlated with the type of activity; archetypes correlated with social origin; archetypes correlated with kinship ties; archetypes expressed by nominations denoting belonging to the female sex.

Key words: linguocultural archetype, gender linguistics, English folktale, folklore studies

Одной из наиболее острых проблем современного общества является проблема гендерного равноправия, изучением которого занимаются представители разных наук. Не становится исключением и лингвистика. Для максимально полноценного изучения современных вопросов, связанных с гендером, важно понимать исторический контекст данной проблемы.

В своем исследовании мы обращаемся к сказкам, как к инструменту, способному отразить национально-культурные особенности восприятия носителями языка окружающего мира. На примере сказок мы стараемся описать особенности гендерных процессов, происходивших в обществе.

Основной целью исследования является выявление и систематизирование номинаций женских образов для дальнейшего выяснения основных феминных типажей.

Предметом исследования являются языковые средства, формирующие феминные лингвокультурные типы. Объектом исследования являются англоязычные народные сказки.

Основным понятием исследования становится понятие «лингвокультурный типаж», введённое О.А. Дмитриевой и В.И. Карасиком: «Лингвокультурный типаж – это обобщённый образ личности, чьё поведение и чьи ценностные ориентации существенным образом влияют на лингвокультуру в целом и являются показателями этнического и социального своеобразия общества» [1, 13].

В нашем исследовании проводится выявление лингвокультурных типажей в англоязычной сказке. На первом этапе нашего исследования нами были изучены 60 сказок, отобранных методом сплошной выборки из различных англоязычных источников. Нами были выявлены 24 номинации женского образа.

Все номинации были распределены в следующие группы:

1. Лингвокультурные типы, сопоставимые с родом деятельности;
2. Лингвокультурные типы, сопоставимые с социальным происхождением;
3. Лингвокультурные типы, сопоставимые с родственными связями;
4. Лингвокультурные типы, выраженные номинациями, обозначающими принадлежность к женскому полу.

Наиболее многочисленной оказалась группа, включающая в себя номинации, обозначающие принадлежность к женскому полу (7 лексем). Данная группа включила в себя следующие номинации: *a maiden, a maid, a lady, a damsel, a girl, a woman, a lass*. Наиболее частотным лингвокультурным типажом, для описания которого использовались перечисленные лексемы, стал типаж, репрезентующий девушку или женщину-протагониста низкого сословия.

Подобная девушка чаще всего является главной героиней сказочного сюжета. Однако, даже если девушка является главной героиней, то вся её деятельность направлена либо на удачное замужество, либо на спасение мужа, попавшего в беду:

“Once upon a time there lived a girl who was married by a man she never saw; for he came home till it was dark. <...> So she determined to see him and one night when she heard her husband come into her room, she lit her candle suddenly and saw him. <...> But even as she got her glimpse of him, he changed into a big brown bird which looked at her with eyes full of anger and blame.

"Because you have done this faithless thing," it said, "you will see me no more, unless for seven long years and a day you serve for me faithfully."

And she cried with tears and sobs, "I will serve seven times seven years and a day if you will only come back" [2, 28].

“Then seeing a large thorn in the foot with which he had been limping, the lass stooped down and pulled it out. And <..> there appeared<..> one of the most beautiful Princes ever beheld, who fell at his deliverer's feet, thanking her for having broken his cruel enchantment. A wicked witch-woman who wanted to marry him had, he said, spelled him until a beautiful maiden of her own free will should do him a favour” [3, 113].

Как правило, подобные сюжеты имеют счастливый конец: девушка спасает попавшего в беду супруга или удачно выходит замуж, становясь из простолюдинки королевой.

Однако, мы смогли выявить нечастотный сказочный сюжет, в котором главная героиня-простолюдинка не имеет любовного интереса. Особенностью данного сюжета становится либо отсутствие счастливой концовки:

“Once upon a time there lived a little girl who was called little Red Riding Hood. <..> 'All the better to eat you with, my dear!' says the wicked wolf, and with that he gobbled up little Red Riding Hood” [2, 98].

Либо героиня описывается, как глупая, недалекая женщина, доживающая свой век в нищете:

“There was once a woman who was very, very cheerful, though she had little to make her so; for she was old, and poor, and lonely” [2, 117].

Следующей группой является группа, включающая в себя номинации, описывающие социальное происхождение (6 лексем): *a dame, a princess, a queen, a duchess, a countess, a mistress*. Перечисленные лексемы репрезентируют героиню благородного происхождения.

В рамках данной группы выделяются следующие типажи: пассивная героиня благородного происхождения, являющаяся предметом поиска главного героя и активная героиня благородного происхождения, попавшая в беду. Рассмотрим подробнее оба типажа.

Пассивная героиня может нуждаться в спасении от антагониста или иной беды:

“If he [the dragon] have not an innocent maiden to devour each day, he sends a mortal plague amongst the people. <...> There is left throughout the land but one maiden, the beautiful princess Sabia, daughter to the king” [3, 9].

“The younger princess lost her ball <...> so she was taken away to be hanged by the neck. <...> But she had a sweetheart and he said he would go and get the ball” [3, 82].

Так же она может являться любимой дочерью, которую отец оберегает от пагубного влияния, а главный герой вынужден преодолевать испытания, которые устраивает её отец, чтобы взять саму героиню в жены:

“... the master of the house was fair astonished, while as for the gay young daughter, she declared at once that she would never marry anyone else but the young man who could do such wonderful things.<...> But her father was cautious. “It is true, my dear,” says he, “that the young fellow seems a bully boy; but for aught we know it may be chance, not skill, and he may have a broken feather in his wing. So we must try him again.”” [3, 35].

От активной героини, как правило, отрекается отец, что приводит к странствованию, во время которого героиня подвергается различным испытаниям и итогом которого является замужество, возвращающее героине титул:

“... there once dwelt a very rich old lord who had only one little granddaughter. He hated her bitterly.<...> Before they had gone very far a handsome young man stopped to ask the way <...> and he couldn’t see anything but her beautiful face. Then he said, ‘Will you marry me?’ <...> It was the prince himself” [2, 213].

Типажи данной группы, равно как и типажи предыдущей группы, описывают счастливый финал для женского персонажа исключительно с точки зрения приобретения героиней матримониального статуса.

Следующая группа описывает типажи, сопоставимые с родственными отношениями (6 лексем). Нами были выделены следующие номинации: *a daughter, a bride, a wife, a mother, a sister, a stepmother*. В рамках данной группы следует подробнее остановиться на трёх наиболее часто встречаемых типажах.

Самым частотным является типаж матери главного героя или героини. Основной функцией данного типажа является роль сподвижника героя к приключению или странствию:

“Once upon a time there was a boy and he lived with his mother on a common. <...> His mother could not get him to do anything for her and told him that if he did not begin to work for his porridge she would turn him out to get his living as he could” [3, 56].

“His father was bedridden and his mother was busy planning how to support her sick husband <...> ‘We must sell the cow and live on the money’, she said. ‘I’ll take her to the market and we shall see what we shall see’, Jack cried” [3, 100].

Схожей функцией в сказочных сюжетах обладает мачеха:

“The new queen overheard this and she flushed with anger. <...> Hearing this May Margret laughed, not knowing her stepmother was a witch” [3, 93].

“The king brought his loathly bride to court and married her. The first thing the stepmother did was to poison the king’s mind against his own daughter” [3, 120].

Ещё один яркий типаж данной группы — это завистливая сестра, как родная, так и сводная, которая, завидуя успеху главной героини, повторяет её путь, но из-за собственной озлобленности и испорченности не получает желаемого:

*“Now ill-tempered elder **sister** was very jealous of this good luck and determined to get a bag of gold for herself. <...> The witch woman went after her, caught her, gave her a thorough beating and sent her home without a penny payment”* [2, 37].

Последняя группа описывает типаж, сопоставимые с родом деятельности. Сюда входят следующие лексемы: *enchantress*, *sorceress*, *witch* (*witch-woman*, *witch-bride*, *witch-queen*), *hen-wife*, *cook(-maid)*. Лексемы данной группы описывают типаж героинь-антагонистов.

Наиболее частотным здесь является типаж ведьмы или колдуньи, которая так или иначе препятствует счастью главного героя:

*“In the darksome depths of a thick forest lived Kalyb, the fell **enchantress**. Terrible were her deeds; but above all things she delighted in carrying off innocent babes and putting them to death”* [3, 7].

*“A wicked **witch-woman** who wanted to marry him had, he said, spelled him until a beautiful maiden of her own free will should do him a favour”* [3, 113].

Так же в роли протагониста часто выступают различного рода служанки, наиболее часто представленные лексемами *“henwife”* и *“cook-maid”*. В отличие от ведьм и колдуний, служанки не являются первопричиной несчастий героя, но служат препятствием к воссоединению героя с его возлюбленной. В эту же группу мы включаем типаж дочери прислуги, выраженный различными лексемами, как-то: *“gardener’s daughter”*, *“cobbler’s daughter”* и так далее.

*“Now this and other marks of kindness shown by miss Alice made the ill-tempered **cook** jealous of poor Dick and she began to use him more cruelly than ever”* [3, 169].

*“Now the **hen-wife** still grieved over her boy who had been killed, so she instantly resolved to be revenged”* [3, 133].

*“So away went the **gardener’s daughter** to the castle and no sooner had she sung her charm than Nix Naught Nothing awoke. ‘I am going to marry you, my charmer’ she said; but he said he would prefer sleep”* [3, 137].

В рамках данной статьи мы описали лишь наиболее частотные феминные лингвокультурные типаж, представленные в англоязычных народных сказках. В процессе исследования мы пришли к следующим выводам.

Наиболее частотными типажами являются типаж, сопоставимые с родом деятельности, социальным происхождением и родственными связями героинь сказочных сюжетов.

Героини, выступающие в качестве протагонистов, делятся на две группы в зависимости от своего происхождения. Женщины-протагонисты низкого происхождения, как правило, выступают в качестве активного деятеля сказочного сюжета. Женщины-протагонисты благородного происхождения могут как выступать в качестве активного деятеля, так и оставаться пассивными, представляя собой награду или мотивацию к действию для главного героя-мужчины.

Отсутствие у героинь низкого происхождения пассивной роли мы объясняем тем, что их положение в обществе обязывает их быть активными, чтобы изменить свой статус.

Финал сказочного сюжета одинаков, вне зависимости от происхождения и активной/пассивной роли героини. Счастливый конец всегда знаменуется свадьбой. Это объясняется бедностью социальных ролей женщины во времена появления народных сказок, а также мнением о том, что женщина не могла являться самостоятельной фигурой, не зависящей от мужского персонажа. Этим же объясняется тот факт, что героиня без любовного интереса не получает счастливого конца.

Феминные типажи, сопоставляемые с родственными связями, как правило, появляются в сказке лишь для того, чтоб мотивировать начало приключений или бедствий главного героя.

Феминные типажи, представляющие собой антагонистов, являются либо завистливыми сёстрами, контрастирующими с главной героиней, либо ведьмами, либо служанками. Стоит отметить, что мы не обнаружили сказочных сюжетов, где главными героинями являлись бы служанки. Главная героиня могла стать служанкой, потеряв свой титул после отречения отца, либо ради спасения возлюбленного. Но героини, изначально выполняющие роль прислуги, не становятся центральными персонажами сказки и не получают счастливого конца.

Перспективу исследования мы видим в изучении и описании феминных типажей современной англоязычной сказки и в последующем сравнении феминного образа в диахроническом аспекте.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Дмитриева О.А. Теория лингвокультурных типажей: учеб. пособие. Издательские решения, 2016. 134 с.
2. Jacobs J. English Fairy Tales. Dover Children's Classics, 1967. 304 p.
3. Steel F. English Fairy Tales. Wordsworth Classics, 2005. 254 p.

REFERENCES

1. Dmitrieva O.A. Teoriya lingvokul'turnyh tipazhej: ucheb. posobie. Izdatel'skie resheniya, 2016. 134 s.
2. Jacobs J. English Fairy Tales. Dover Children's Classics, 1967. 304 p.
3. Steel F. English Fairy Tales. Wordsworth Classics, 2005. 254 p.

Информация об авторе

Д.И. Рахмонова – магистрант 1 курса, направления «Педагогическое образование», профиль «Филология в диалоге языков и культур».

Information about the author

D.I. Rakhmonova – 1st year master's student, direction "Pedagogical education", profile "Philology in the dialogue of languages and cultures".

Гульчачак Мирзалифовна Шайхалиева

Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия, sgulchachak@yandex.ru

Научный руководитель – Н.У. Халиуллина, кандидат филологических наук., доцент кафедры татарского языка и литературы ФГБОУ ВО «БГПУ им. М.Акмиллы».

ТАТАР ТЕЛЕНДӘ КОММУНИКАТИВ РЕАКЦИЯ ТӨРЛӘРЕ («ВКОНТАКТЕ» СОЦИАЛЬ ЧЕЛТӨРЕ МИСАЛЫНДА)

Аннотация. В данной статье характеризуются коммуникативные стратегии, осуществляемые в социальной сети «ВКонтакте». Подробно проанализированы направления коммуникативных стратегий в открытой новостной ленте, статусах, комментариях и беседах. Эмпирический материал характеризует лингвистические особенности коммуникативных актов в социальной сети.

Ключевые слова. Татарский язык, коммуникация, коммуникативная стратегия, коммуникативный акт, диалог, социальная сеть.

Shaikhalieva G. Mirzalifovna

Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia, sgulchachak@yandex.ru

Scientific supervisor – N.U. Khaliullina, Candidate of Philological Sciences., associate professor of the Department of Tatar Language and Literature of the "BSPU named after M.Akmulla".

TYPES OF COMMUNICATIVE REACTIONS IN THE TATAR LANGUAGE (USING THE EXAMPLE OF THE VKONTAKTE SOCIAL NETWORK)

Abstract. This article describes the communicative strategies implemented in the social network «Vkontakte». The directions of communication strategies in the open news feed, statuses, comments and conversations are analyzed in detail. The empirical material characterizes the linguistic features of communicative acts in the social network.

Key words: Tatar language, communication, communication strategy, communication act, dialogue, social network

Социаль челтәрләрнең төп функциясе – аралашу мөмкинлекләрен арттыру: дөньяның теләсә кайсы почмагындагы кеше белән язышу, веб-камералар аша сөйләшү, фото, документлар алышу. Социаль челтәрләрне тикшерүгә күп кенә галимнәрнең хезмәтләре багышлана. Массакүләм ресурс буларак социаль челтәрләрне А.А. Градюшко, О.А. Пичугина, В.А. Степанов, С.Д. Балмаева һ.б., функциональ үзенчәлекләре буенча Д.А. Швецов, Е.И. Макаренко, тематикасы буенча Л.А. Браславец һәм А.А. Селютина һ.б. тарафыннан өйрәнелгән. Татар телендә социаль челтәрләрдәге аралашу аспектларын тикшерү тел белемендә яңа юнәлешләрдән санала.

Хәзерге социаль челтәр – «барлык кешеләр, танышлар һәм таныш булмаганнар арасындагы багланышларның масштаблы пәрәвезе» [2; 110-126]. Сүзләрнең мәгънәләреннән чыгып, социаль челтәрне коммуникацияләр системасы (платформа, онлайн-сервис яисә веб-сайт) буларак та билгели алабыз. «Социаль челтәр» төшенчәсе күпмедер дәрәжәдә челтәр

лексемасының, яғни «киселүче жеплөрдөн эшләнмә»нең турыдан-туры мәгънәсен аклый [5].

«ВКонтакте» – ул кешеләргә сөйләргә һәм әңгәмәдәшләр табарга ярдәм итүче чөлтәр проекты. Аның кулланучылары кызыклы кешеләр белән жиңел аралаша яки дуслары һәм яқыннары белән элементдә тора ала. «ВКонтакте»ның төп бурычы аны булдыручылар күзлегеннән – «Һәр аерым алынган моментта чөлтөрдә аралашуның иң заманча, тиз һәм эстетик ысулы булып калу».

«ВКонтакте» социаль чөлтәрләр кулланучыларының коммуникатив стратегияләрен ачык чагылдыра. Т.Е. Янко фикеренчә, коммуникатив стратегияләр – коммуникатив компонентларның (темалар, ремалар, контраст һ.б.) һәр тел тарафыннан эшләнгән аерым ысуллары; алар аралашуда яңа мәгънәләрне өстөргә мөмкинлек бирәләр [6; 38-39]. Сөйләм тәртибе стратегиясе «коммуникатив максатка ирешүгә юнәлдерелгән сөйләм хәрәкәтләре комплексы»ннан гыйбарәт. Сөйләм стратегиясе коммуникантларның конкрет аралашу шартларына һәм шөхесләренә бәйле рәвештә сөйләм аралашуы процессын планлаштыруны, шулай ук әлегә планны тормышка ашыруны үз эченә ала» [1, с. 70]. О.С. Иссерс, үз чиратында, сөйләм стратегияләрен «сөйләүченең гомуми коммуникатив бурычын хәл итүгә юнәлдерелгән сөйләм хәрәкәтләре жыелмасы» буларак карый [4; 109].

Төрле галимнар сөйләм стратегияләренең төрле классификацияләрен тәкъдим итә. О.С. Иссерс тәкъдим иткән коммуникатив стратегияләр һәм тактикалар классификациясен иң төзөгә дип санарга мөмкин. О.С. Иссерс үз хөзмәтендә төп (яки семантик) стратегияләренә (дискредитация, килешү, янау, үтенеч) һәм ярдәмчө стратегияләренә (прагматик, диалог һәм риторик) аерып күрсәтә [4].

Е.М. Лазуткинаның тикшеренүләрендә сөйләм стратегияләре диалогта уен һәм ритуаль сөйләм тәртибе элементларын берләштерәләр. Монда традицион репликалар, паузалар, әйтемнәр һәм «дежур» темалар, мәсәлән, сәламәтлегә, һава торышы турында сораштыру керә. Аралашуны оештыруның шундый принцибына диалогта катнашучыларга теләктәшлек, яки кооперация карый. Сөйләм стратегияләре кооператив һәм оператив булмаган сөйләм стратегияләренә бүленә. Диалог ахыргы репликаларда гына тулысынча ачыклана, чөнки диалогның үсешен һәм нәтижәсен алдан әйтеп булмый. Сөйләм тактикалары сөйләм стратегиясен гәмәлгә ашыру ысуллары функциясен үти: алар әңгәмәнән модаль төсмерләрен төркөмлөп һәм чиратлашып формалаштыралар (бәялөләр, фикерләр, ачу, шатлык һ. б.). И.И. Гулакова фикеренчә, сөйләм тәртибе стратегиясен сайлау психологик алымнар тәэсирендә тормышка ашырыла, ул когнитив, мотивацион һәм мораль аспектларны үз эченә ала.

«ВКонтакте»да коммуникация өч канал аша тормышка ашырыла: шөхси хәбәрләр (приват), яңалыклар (ачык), аларга статус һәм шөрехләр ярдәмдә, шулай ук алар эчендә фикер алышу юлы белән комментарийлар биру. Сайтта аралашуның иң еш очрақлары – дустанә яки эшлекле язышу, танышу (дусларга өстәү), шөрехләр алмашу, төркөмдә нинди дә булса тема турында фикер алышу.

Эмпирик мәгълүматларны анализлау нигезендә, шулай ук аралашу вәзгыятендә коммуникантларның үз-үзләрен тотышының мөмкин булган стратегияләрен тәкъдим итү буенча лингвистлар, психологлар һәм социологлар тәжрибәсен исәпкә алып, социаль чөлтәрләрдә сөйләм тәртибенен төп стратегик юнәлешләрен аерып күрсәтергә мөмкин.

1. Элементә – контакт урнаштыру, яғни кабул итүгә һәм хәбәрләр тапшыруга һәм үзара бәйләнешне саклап калуга әзерлек. Мондый жайланма виртуаль танышлыкның беренчө этапларында актив гәмәлгә ашырыла. Югарыда әйтелгәнчә, ул сәламләү, мөрәжәгать итү, очрашуга чакыру, шөрехләр алмашу кебек формаларда чагыла.

2. Мәгълүмат – кабул итү һәм хәбәрләренә тапшыру яки сорауга жавап. Бу беренчө чиратта, кулланучылар бер-берсен алыштыра торган статуста, хәбәрләрдә ачык күрсәтелгән. Мәсәлән:

– Сәлам! Ирәгә безнең парлагыбыз нинди?

– Сәлам. Ирәгә ПИМ НИР һәм психология.

3. Координацион – уртақ эшчәнлектә үзара килешү урнаштыру. Бу максатта очрашулар һәм вакыйгалар оештырганда яки төркемнәрдә оештыру мәсьәләләре турында фикер алышканда аерым урын бар.

4. Эмотив – хис-кичерешләр алмашынудан гыйбарәт. Кагыйдә буларак, мондый функцияне нәрсәгәдер статус һәм шәрехләр үти, бу кулланучыларда киң кайтаваз таба. Еш кына алар үзәндә зур мәгълүмат алып килмиләр, әмма төрле график чаралар (эмотиконлар, gif-сурәتلәр һ.б.) ярдәмендә кулланучының эмоциональ халәтен яхшы чагылдыралар.

Һәр стратегиядә сөйләм йогынтысы максатына, алда торган сөйләшү үзәнчәлекләренә, якларның диалогтагы позицияләренә, аралашу тибына, эзлеклелегенә һәм тел ресурсларын сайлауга бәйле булган тактикалар жыелмасы кулланыла.

Коммуникатив актларның кайбер типларын карап китик.

1) Манипуляция. Кайвакыт безнең тарафтан тапшырыла торган хәбәр мәгънәнә бер өлешен югалта. Тыңлаучы сөйләүчегә аралашу өчен бөтенләй әһәмияте булмаган темага кереп китә, шуның белән үзенең теләген, халәтен турыдан-туры белдермәскә тырыша:

А: Иртәгә «Пушкин картасы» буенча төркем белән театрга барабыз ?

В: Мин чирләп торам...

2) Әңгәмә. Язышуда актив катнашучы кулланучылар дискуссия контекстында сораулар бирәләр һәм башка кулланучыларның сорауларына җавап бирәләр. Мондый кулланучылар, бер темадан икенчесенә жиңел күчәләр, барлык мәсьәләләрне дә исәпкә алып, инициативаны контрольдә тоталар.

Д: Сәләм) ничек яшисең?

Ә: Сәлам, әйбәт! Укыйм, диплом язам. Син ничек?

Д: Ә мин аллага шөкер укымым) диплом да артта калды) Ярикта яшим, миңа ошый:) 5 ел эчендә Уфа да туйдырды.

Ә: Ооо, син бик крутоой! Кем булып эшлесең?

Д: Программист) ә нәрсәсе круто?) гадәти эш, мин даими рәвештә каядыр күчеп йөрим).

Ә: Син Ярикта озак утырмыйсыңмы? Мин сезгә апам белән ничек барып кайтырга дип кенә уйлаган идем, менә гидның кирәге чыгар иде).

Д: Әйе, монда мин озакка калырга планлаштырам) миңа бу авыл ошый, ул бик тыныч) һәм кешеләр монда шәп) килгез, гид миннән алама) ләкин кайда икәннен күрсәтер идем.

Ә: Сезнең анда да суыкмы?

Д: Мин инде эшкә асфальт буенча йөрим) ләкин кар әле бик күп, кояш нурлары шулай да бик күп, минем өчен бик җылы) ләкин футболкада әле йөрәп булмый).

Ә: Ансы аңлашыла, монда әле бозлавык, әле пычрак.

Д: Җәй көне нәрсә эшләргә ниятлесең?

Ә: Белмим, минем әле язга һәм көзгә планнарым бар.

3) Агрессорлар (альтернатив атама – «тролли»). Мондый кешеләрнең аралашуы нигезендә, беренче чиратта, каршы якның мөрәҗәгатендә һәм характеристикасында дискредитация стратегиясе ята. Бу, кагыйдә буларак, субъектлар арасында конфликтлар булдыру максаты белән провокацион хәбәрләр калдыручы, уйлап чыгарылган исем астында кулланучылар, үзара кимсетүләр һ. б.

4) Комментаторлар. Алар социаль челтрдә булган темаларга, тышкы вакыйгаларга һәрвакыт үзләренең фикерләрен белдерергә омтылалар.

Рәсми төркемдә Данир Сабировның Мәрһям белән уртақ башкорт биюе видеосына фикерләргә мисал китерик (орфография үзгәртелмәде. – Ш.Г.):

– Афариннар, аякларыгыз талмасын.

– Яратам да инде сезнен биюләрне карарга Данир. Кызыгызны да талантлы итеп устерәсез. Рәхмәт яусын. . 🌸🌸🌸👍

– Шәп! 👍

– Рэхмэт Данир!!!.. Син бит, милләтебезнен горурлыгы!..Сокланам, горурланам!..
Кызын да супер, шәп биһ!..

Социаль челтәрдә барлык тел дәрәжәләрендә аралашу шартларында экспрессив чараларның берничәсен тикшереп карыйк.

1) Эмоциональ әһәмиятле сүзләрдәге язуда хәрәфләрнең күп тапкырлар кабатлануы. Мондый күренеш сузыклар арасында да, тартыклар арасында да, аерым һәм бергә, дефис белән яки аннан башка да күзәтелә. Мондый мисаллар, беренче чиратта, язучының көчле эмоциональ күтәрелеше, аның фикерләре һәм ишетелгән булуы турында сигнал бирә. Кагыйдә буларак, кулланучылар нәрсәгәдер бик шатланган, ачуланган яки бик дулкынланган вакытта сүзләргә «сузалар». Мисаллар:

А) – ӘНИИИИИИ!!!! Минә эшкә алдылааар!!! Иртәгәдән эшли башлыйм.

– Чынлаан? Иши, әйбәт булган, улым. Маладишис!

Б) – КЫЗЛААР! Иртәгә дәресләр БУЛМЫЙЙЙ!!!

– Иртәгә универга бармыйбыз???

– Юк

– Урааа!!! Иртәгә обедка кадәрйоклый чакмын)))

Еш кына хатның мондый манерасы игътибар җәлеп итү өчен хезмәт итә, әгәр әңгәмәдәш озаң сүзсез торганнан соң контактны жайлау яки активлык күрсәтмәсә. Әйтерсен, шул рәвешле кулланучылар, телдән сөйләмне имитацияләп, бер-берсенә «кычкырырга» тырыша дигән тәэсир туа.

2) Эративларны куллану – әдәби нормага ия булган телне белүче тарафыннан махсус яки юри бозыла торган сүзләр:

– Ис киткеч матур кульмәк!

– Тавышын да шул ук, хәзер эзерәк зур узкәнсен! 🍌🍌🍌

– Йәш чаклар искә төшеп китте...

Б) – Зиңһар бир инде.

– Мин хатирә әсәрләрен яратам.

3) Сүз ясалышы чараларыннан гамәлдәге тел берәмлекләрен кыскарту:

– Розалина инет (интернет) тарат әле.

– Минем яңа авкага лайк куегыз!

– Кем магазга бара? Миңа су алыгыз әле.

4) Морфологик чаралардан төрле хис-кичерешләр белдерүче ымлыкларны куллану:

– Алар кебек булырга теләмим, фу фу фу

– Мин сезнең видеоны карадым, ул бик кызык хаха

– Тышта суык бррр. Калын итеп киен.

5) Синтаксик чаралардан парцелляция еш кулланыла. Ул өлешләр, әйтелгәннәрнең ваклануы, өлешләргә мәгълүмат бирү дигәнне аңлата, хис-кичерешләр, зур дулкынлану турында дәлил:

А) Гөлчәчәк

Зиңһар

Ярдәм ит

Син бу биремнәрне эшләдеңме?

Б) – Миңа бит басма тип кирәк.

– Миңа бүген 18:39 да

18:30

Мфцга

Кирәк

Интернет-коммуникация – ул тел яшәшенең чагыштырмача яңа һәм тиз үсә торган өлкәләренең берсе. Ул коммуникатив күптөрлелек, күпфункциялелек һәм динамизм белән аерылып тора. Реаль тормыштагы кебек үк, виртуаль аралашуның төп максаты – төрле мәгълүматны кабул итү һәм тапшыру, шул исәптән, эмоциональ аралашуның да. Кулланучылар сөйләмнең эчтәлегенә һәм адресатына үз мөнәсәбәтен белдереп,

экспрессивлыкка, ягъни билгеле бер лексик-стилистик чаралар жыелмасына мөрәжәгать итәләр. Аралашуда билгеле бер максатларга ияреп, кулланучылар сөйләмен ачыграк, артык тәэсирле итәргә омтыла. Моның өчен телнең фонетик, лексик, морфологик һәм синтаксик берәмлекләре эшкә жигелә.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Андреева (Скобликова) В. Ю. Стратегии и тактики коммуникативного саботажа // Теория языка и межкультурная коммуникация. – 2009. – № 5. – С. 68-73.
2. Винник В.Д. Социальные сети как феномен организации общества: сущность и подходы к использованию и мониторингу // Философия науки. – 2012 – №4 (55). – С. 110-126.
3. Вконтакте. – URL: <https://vk.com/feed>
4. Иссерс О. С. Коммуникативные стратегии и тактики русской речи. – Изд. 4-е, стер. – М.: КомКнига, 2006. – 284 с.
5. Татар теленең аңлатмалы сүзлеге. Т. I-III. – Казан, III – 1981. – 832 с.
6. Янко Т. Е. Коммуникативные стратегии русской речи. – М.: ЯСК, 2001. – 384 с.

REFERENCES

1. Andreeva (Skoblikova) V. YU. Strategii i taktiki kommunikativnogo sabotazha // Teoriya yazyka i mezhkul'turnaya kommunikaciya. – 2009. – № 5. – S. 68-73.
2. Vinnik V.D. Social'nye seti kak fenomen organizacii obshchestva: sushchnost' i podhody k ispol'zovaniyu i monitoringu // Filosofiya nauki. – 2012 – №4 (55). – S. 110-126.
3. Vkontakte. – URL: <https://vk.com/feed>
4. Issers O. S. Kommunikativnye strategii i taktiki russoj rechi. – Izd. 4-e, ster. – M.: KomKniga, 2006. – 284 s.
5. Tatar teleneң aңlatmaly sүzlege. T. I-III. – Kazan, III – 1981. – 832 s.
6. YAnko T. E. Kommunikativnye strategii russoj rechi. – M.: YASK, 2001. – 384 s.

Информация об авторе

Г.М. Шайхалиева – студент 2 курса, направления «Педагогическое образование» профиль «Родной (татарский) язык и литература. Английский язык».

Information about the author

G.M. Shaikhalieva – a 2nd year student of the direction "Pedagogical education" profile "Native (Tatar) language and literature. English".

is

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Уважаемые коллеги!

При подготовке статей в журнал
просим руководствоваться следующими правилами

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Научный журнал «Вестник БГПУ им. М. Акмуллы» публикует статьи по следующим разделам:

- Достижения науки. Известные учёные. Хроника.
- Фундаментальные и прикладные исследования:
 - гуманитарные науки;
 - естественно-математические;
 - психолого-педагогические.
- Искусство и культура.
- Дискуссии и обсуждения.
- Книговедение.
- Из опыта работы экспериментальных площадок и лабораторий.
- Слово – молодым исследователям.

Основным требованием к публикуемому материалу является соответствие его высоким научным критериям (актуальность, научная новизна и другое).

Авторский материал может быть представлен как:

- обзор (до 16 стр.);
- оригинальная статья (до 8 стр.);
- краткое сообщение (до 2 стр.).

Работы сопровождаются **аннотацией и ключевыми словами**. К статье молодых исследователей (студентов, магистрантов, аспирантов) следует приложить заключение научного руководителя о возможности опубликования её в открытой печати.

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 (<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

РЕКОМЕНДУЕМАЯ СТРУКТУРА ПУБЛИКАЦИЙ

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

Далее на первой странице данные идут в следующей последовательности:

1. Фамилия и инициалы (полностью), наименование, адрес организации, где выполнена работа, электронный адрес
2. Полное название статьи (прописными буквами по центру)
3. Аннотация (содержит основные цели предмета исследования, главные результаты и выводы объёмом не более 8 строк)
4. Ключевые слова (не более 10)
5. Текст публикации
6. Список источников (по центру), оформленная в соответствии с требованиями.

Далее пункты 1,2,3,4 дублируются на английском языке.

Список источников в конце статьи представляется в транслитерации.

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 –

Арник Ашотовна Асратян^{1, 2}

¹Национальный исследовательский центр эпидемиологии и микробиологии имени

почетного академика Н.Ф. Гамалеи, Москва, Россия, zasratyan@yahoo.com, <https://orcid.org/0000-0003-1288-7561>

²Первый 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 ¹⁾.

Пример –

Пётр Анатольевич Коротков¹, Алексей Борисович Трубянов², Екатерина Андреевна Загайнова³

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

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

³Марийский 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 Зубок¹, Владимир Ильич Чупров²

^{1, 2}Институт социально-политических исследований, Федеральный научно-исследовательский социологический центр, Российская академия наук, Москва, Россия

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

²chuprov443@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 Перова¹, Константин Михайлович Сухоруков²

^{1, 2}Российская книжная палата, Москва, Россия

¹perova_g@tass.ru

²a-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. Perova¹, Konstantin M. Sukhorukov²

^{1, 2}Russian Book Chamber, Moscow, Russia

¹perova_g@tass.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 заглавии 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 желательнее привести на отдельном листе. Не допускается создание макросов Microsoft Word для создания графиков и диаграмм.

Расстояние между строками формул должно быть не менее 1 см. Следует четко различать написание букв *n, h* и *u*; *g* и *q*; *a* и *d*; *U* и *V*; ξ и ζ ; *v, \vartheta* и *v* 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 ($\underline{\underline{P}}, \underline{\underline{p}}, \underline{\underline{S}}, \underline{\underline{s}}$). 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. Елисеева, 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:

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. 25 – номер страницы.

Статьи, оформленные с нарушением перечисленных выше правил, редакцией не рассматриваются.

**ВЕСТНИК
БАШКИРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПЕДАГОГИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
им. М. АКМУЛЛЫ**

№3 (63) 2022

**Редакция не всегда разделяет мнение авторов.
Статьи публикуются в авторской редакции.**

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г.
Формат 60X84/16. Компьютерный набор.
Гарнитура Times.