

Вестник 



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

Главный редактор:

С.Т. Сагитов,
канд. социол. наук.

Адрес редакции:

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

Редакционная коллегия:

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

Тел.: 8 (347) 246-92-42

E-mail: vestnik.bspu@yandex.ru

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

Ответственный редактор:

З.С. Аманбаева.

№ 4(72) 2023

выходит с 2000 года

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Естественно-математические науки

<i>Абыев Г.Э.</i> АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ	5
<i>Агамалиева Д.Б., Бабаева В.Г.</i> ИМИДАЗОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ АНТИФУНГАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ	17
<i>Азизбейли Э.И Ахмедбекова С.Ф.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАГЕНТОВ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЦИНКА	24
<i>Алиев С.С., Гасанов А.Г., Аюбов И.Г., Алиева С.Т.</i> НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	31
<i>Алиева Н.М.</i> ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ	42
<i>Бабаев Э.Р., Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА В КАЧЕСТВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	50
<i>Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б.</i> БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИМИДАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ	61
<i>Ганбарова Ф.Д., Мамедбейли Э.Г.</i> О РОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В РОСТЕ И РАЗВИТИИ РАСТЕНИЙ	66
<i>Гейдарли Г.З., Расулов Ч.К., Гасанова Г.Д.</i> О ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ	75
<i>Гурбанова Ф.С., Гасанов А.Г., Гусейнов Г.З.</i> ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОТИИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ	81
<i>Гурбанова Ф.С., Ахмедбекова С.Ф., Гаджиева Г.А.</i> ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЕГО ДИМЕРА	88
<i>Гурбанова М.М., Алиев С.С., Гасанов А.Г., Аюбов И.Г.</i> ПРИМЕНЕНИЕ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ	95
<i>Джафаров И.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЙ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИКАНЦЕРНЫХ ПРЕПАРАТОВ	105

<i>Мамедова И.М.</i> НОРБОРНЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРЕПАРАТЫ В КАЧЕСТВЕ ФАРМАКОФОРОВ	113
<i>Мамедова П.Ш., Мехдиева Л.А., Бабаев Э.Р.</i> ОСНОВАНИЯ ШИФФА (АЗОМЕТИНЫ): СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	120
<i>Мехдиева Л.А., Бабаев Э.Р., Мамедова П.Ш.</i> ГЛАВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ	126
<i>Сафарова И.Р., Махмудова Э.Г.</i> БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	134
<i>Старцева О.Г., Клюка Д.И.</i> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЕРДЕЧНОГО ПРИСТУПА	141
<i>Эфендиева К.М., Бабаева В.Г., Мамедбейли Э.Г.</i> ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СВОЙСТВА АМИНОМЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	146
<i>Гуманитарные науки</i>	
<i>Айдагулова А.Р.</i> ОСОБЕННОСТИ ТЕКСТОВ, СГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСКУССТВЕННЫМ ИНТЕЛЛЕКТОМ	154
<i>Ариткулова А.Р., Давлетишина С.М.</i> ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЗВИЩ КОШАЧЬИХ В СОВРЕМЕННОМ ФРАНЦУЗСКОМ ЯЗЫКЕ	157
<i>Брагин Р.Е., Давлетишина С.М.</i> ЛИНГВОСТИЛИСТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРАТОРСКОЙ РЕЧИ В СОВРЕМЕННОМ ФРАНЦУЗСКОМ ЯЗЫКЕ	161
<i>Давлетишина С.М., Зайнуллина В.Р.</i> АНАЛИЗ СОКРАЩЕНИЙ В СОВРЕМЕННОМ МОЛОДЕЖНОМ ФРАНЦУЗСКОМ СЛЕНГЕ	165
<i>Нафикова А.Р., Давлетишина С.М.</i> АНАЛИЗ ФРАЗЕОЛОГИЗМОВ С КОМПОНЕНТОМ ФЛОРОНИМОМ ВО ФРАНЦУЗСКОМ ЯЗЫКЕ	168
<i>Расулева А.А., Давлетишина С.М.</i> СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАРЕМИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ЛЮБОВЬ И РОМАНТИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ ВО ФРАНЦУЗСКОМ И АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ	172
<i>Сагитова Р.Р., Давлетишина С.М.</i> ЗНАЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ФРАНЦУЗСКОГО ЯЗЫКА В МАРОККО	176

<i>Фасхиева Г.И., Давлетишина С.М.</i>	180
АНАЛИЗ МЕТАФОРЫ В СОВРЕМЕННЫХ ФРАНЦУЗСКИХ РЕКЛАМНЫХ СЛОГАНАХ	
<i>Шайхутдинов И.И., Лукманов Р.А., Смирнов Э.Д.</i>	183
НАСТАВНИЧЕСТВО И СПОРТ, КАК ЗНАЧИМАЯ ЧАСТЬ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ПЕРЕД ОБЩЕСТВОМ В БЛАГОТВОРИТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	
<i>Юнусова А.Р., Давлетишина С.М.</i>	186
ЛИНГВОСТИЛИСТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ФРАНЦУЗСКИХ ПЕСЕННЫХ ТЕКСТОВ	
<i>Психолого-педагогические науки</i>	
<i>Булатова Ю.А., Мутраков О.С.</i>	191
МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ РЕШЕНИЮ ЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА УРОКАХ МАТЕМАТИКИ В НАЧАЛЬНОЙ ШКОЛЕ	
<i>Ефимова Е.В., Гумерова О.В., Калимуллина Г.И., Григорьева М.Д.</i>	195
АНАЛИЗ УРОВНЯ СФОРМИРОВАННОСТИ МЕТОДИЧЕСКИХ КОМПЕТЕНЦИЙ ПЕДАГОГОВ ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ В УСЛОВИЯХ РЕАЛИЗАЦИИ ТРЕБОВАНИЙ ФГОС	
<i>Ишметова Л.Ф.</i>	200
РАЗВИТИЕ ИНЖЕНЕРНОГО МЫШЛЕНИЯ У ОБУЧАЮЩИХСЯ НА СТУПЕНИ ОСНОВНОГО ОБЩЕГО ОБРАЗОВАНИЯ	
<i>Клюка Д.И., Лихачева Г.Т.</i>	205
ЗАБОТА О ФИЗИЧЕСКОМ ЗДОРОВЬЕ СТУДЕНТОВ НА ИНДИВИДУАЛЬНОМ ГРАФИКЕ ОБУЧЕНИЯ	
<i>Маркина Я.В., Мутраков О.С.</i>	209
ФОРМИРОВАНИЕ ЛОГИЧЕСКИХ УНИВЕРСАЛЬНЫХ УЧЕБНЫХ ДЕЙСТВИЙ МЛАДШИХ ШКОЛЬНИКОВ НА УРОКАХ МАТЕМАТИКИ	
<i>Назарова И.В., Мутраков О.С.</i>	214
ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ЧАТ-БОТА ВО ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРИ ОБУЧЕНИИ ИНФОРМАТИКИ	
<i>Уразгулова А.Ф., Мутраков О.С.</i>	219
МЕТОД ПРОЕКТОВ: ПОНЯТИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА, КЛАССИФИКАЦИЯ	
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	
Общие положения	223
Рекомендуемая структура публикаций	224
Требования к текстовой части статьи	229
Образцы оформления ссылок на литературу	230

УДК 547.541.3

Гусейн Эзизулла оглу Абыев

Азербайджанский медицинский университет, Баку, Азербайджан

*Автор, ответственный за переписку: Гусейн Эзизулла оглу Абыев,
huseyn_a. @mail.ru*

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

Аннотация. Представлены результаты исследований в области применения методов амперометрического анализа для определения органических соединений в лекарственных препаратах, биологических объектах и в биологических испытаниях. Показано, что амперометрия представляет собой метод определения ионов в растворе на основе измерения электрического тока или изменений электрического тока. Амперометрия используется в электрофизиологии для изучения событий высвобождения везикул с использованием электрода из углеродного волокна. В этом методе электрод не вставляется и не прикрепляется к ячейке, но проводится в непосредственной близости от ячейки. Существует два основных варианта амперометрии: однопотенциальная и импульсная амперометрия. Простейшей формой амперометрического обнаружения является амперометрия с одним потенциалом или постоянным током (DC). Напряжение (потенциал) прикладывают между двумя электродами, расположенными в выходящем потоке колонки. Измеренный ток изменяется по мере того, как электроактивный аналит окисляется на аноде или уменьшается на катоде. Однопотенциальная амперометрия использовалась для обнаружения анионов слабых кислот. Импульсная амперометрия чаще всего используется для аналитов, которые загрязняют электроды. Аналиты, загрязняющие электроды, уменьшают сигнал при каждом анализе и требуют очистки электрода.

Ключевые слова: амперометрия, проточно-инъекционные системы, фармацевтические препараты, лекарственные средства

Huseyn E. Abiyev

Azerebaijan Medicinal University, Baku, Azerebaijan

Correspondent author Huseyn E. Abiyev,

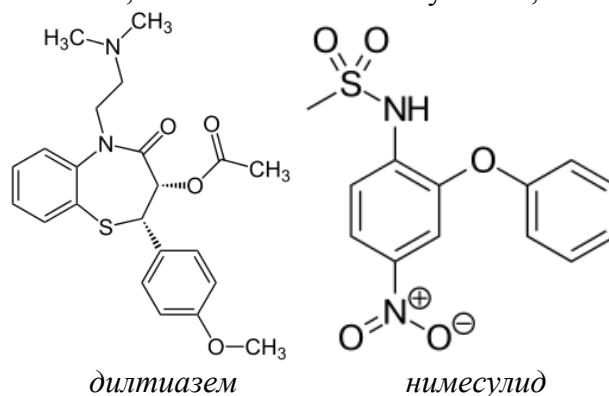
huseyn_a. @mail.ru

AMPEROMETRIC METHOD FOR DETERMINING PHARMACEUTICAL DRUGS

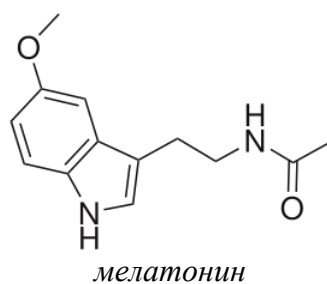
Abstract. The results of research in the field of application of amperometric analysis methods for the determination of organic compounds in drugs, biological objects and in biolaboratory tests are presented. It has been shown that amperometry is a method for determining ions in solution based on the measurement of electric current or changes in electric current. Amperometry is used in electrophysiology to study vesicle release events using a carbon fiber electrode. In this method, the electrode is not inserted or attached to the cell, but is held in close proximity to the cell. There are two main types of amperometry: single potential and pulsed amperometry. The simplest form of amperometric detection is single potential or direct current (DC) amperometry. A voltage (potential) is applied between two electrodes located in the column effluent. The measured current changes as the electroactive analyte oxidizes at the anode or decreases at the cathode. Single potential amperometry has been used to detect weak acid anions. Pulse amperometry is most commonly used for analytes that contaminate electrodes. Electrode-contaminating analytes reduce signal with each analysis and require electrode cleaning

Keywords: amperometry, flow-injection systems, pharmaceuticals, medicines

Амперометрия является одним из важных электрохимических методов анализа, используемых для определения органических соединений в составе лекарственных препаратов. В этом обзоре представлены результаты исследований в области применения метода амперометрии в биомедицине для определения лекарственных средств. Так, в работе [1] описана проточная система, разработанная для амперометрического определения большого количества фармацевтических препаратов, которые, как известно, приводят к быстрому отравлению поверхности рабочего электрода. Упомянутая система состояла из двух параллельных проточных каналов, которые разделяли вольтамперометрический детектор трубчатой конфигурации, движение которого в коллекторе соответствовало концепции многопозиционного расположения детектора. Таким образом, после каждого измерения возможно было кондиционирование рабочего электрода за счет пропускания его поверхностью регенерационного раствора без изменения носителя, протекавшего в аналитическом канале коллектора. Предложенная методология была оценена путем определения двух препаратов, принадлежащих к двум различным терапевтическим группам: антигипертензивному (дилтиазем) и нестероидному противовоспалительному (нимесулид). Результаты, полученные после оценки различных фармацевтических составов на португальском рынке, в случае дилтиазема сравнивались с результатами, полученными с помощью эталонного метода Фармакопеи, при этом не наблюдалось статистически значимых различий для доверительного интервала 95%. В случае нимесулида, поскольку официального эталонного метода не существует, была проведена серия экспериментов по извлечению, и среднее значение 101,1% с R.S.D. было получено 0,7%.

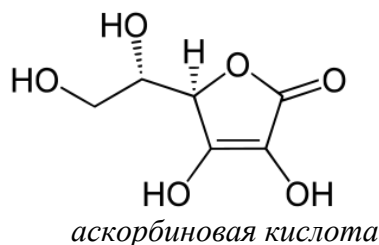


Мелатонин может быть чувствительно обнаружен в фармацевтических препаратах двумя различными и простыми электрохимическими методами: циклической вольтамперометрией и амперометрическим обнаружением в системе анализа с проточной системой [2]. Адекватная предварительная обработка электрода из угольной пасты в первом случае и использование высокой скорости потока во втором были ключом к получению очень хорошей воспроизводимости (значения RSD 1,5 (n = 10) и 1,3% (n = 10). =20) соответственно). Были достигнуты низкие пределы обнаружения, а при подключении проточной системы был получен линейный динамический диапазон трех порядков (от 10⁻⁸ до 10⁻⁵ М). Оба метода применялись для определения мелатонина в фармацевтических препаратах. Таким образом, низкая цена, простота в обращении, возможность автоматизации и высокая пропускная способность являются важными преимуществами, которые превращают проточную методологию в привлекательную альтернативу для контроля качества фармацевтических препаратов.



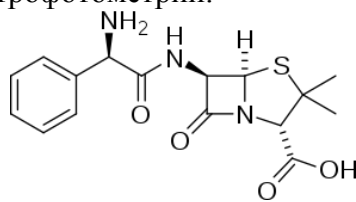
Изобретение [3] относится к инверсионно-вольтамперометрическому методу определения кардила - цис-5-(2-диметиламиноэтил)-2,3,4,5-тетрагидро-2-(4-метоксофенил)-4-оксо-1,5-бензоацепин-3-илацетата)гидрохлорида, которое заключается в электрохимическом концентрировании вещества на поверхности электрода с последующей записью вольт-амперных кривых. Вещество концентрируют на стеклоуглеродном электроде в течение 30 с (τ) с потенциалом (\div) 0,10-0,20 В на фоне 0,04М буферного раствора Бриттона-Робинсона с рН=7,0-8,0 с последующей регистрацией анодных вольтамперных разрядов. кривых при потенциальной скорости развертки 20 мВ/с. Концентрацию кардила определяют по высоте полуволны в диапазоне потенциалов от 0,70 до 0,75 В относительно хлорсеребряного электрода. Технический результат - повышение чувствительности и сокращение времени обнаружения кардила.

Разработан проточно-инъекционный амперометрический метод с предварительной обработкой диализной пробы для определения аскорбиновой кислоты (витамина С) [4]. Стандарт/раствор образца (50 мкл) вводили в донорский поток (деионизированную воду) через инъекционный клапан. Зону образца пропускали через диализную установку для отделения аналита от матриц. Диализат, содержащий аскорбиновую кислоту, в акцепторном потоке 0,1 М фосфатного буфера рН 5,6 подавали на амперометрический детектор для измерения тока. Аскорбиновая кислота подвергалась электрохимическому окислению на электроде из стеклоуглерода с получением анодного пикового тока, пропорционального концентрации аскорбиновой кислоты. Был получен линейный калибровочный график в диапазоне 50-800 мг/л аскорбиновой кислоты. Относительное стандартное отклонение 10 повторных инъекций составило 1,5 % для 50 мг/л аскорбиновой кислоты. Была достигнута производительность по образцу 20 ч-1. Предложенный метод был применен к таблеткам витамина С и образцам фруктовых соков, собранным в аптеках, супермаркетах и у местных поставщиков. Результаты, полученные для образцов витамина С, хорошо согласуются с указанными значениями и сопоставимы с результатами, полученными вольтамперометрическим методом. Предлагаемый метод отличается быстротой, низким расходом реагентов и отсутствием окрашенных и коллоидных веществ, присутствующих в образце.



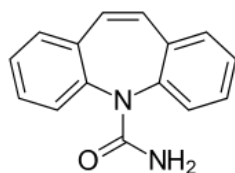
В работе [5] впервые представлен амперометрический электроаналитический метод определения ампициллина с использованием медного электрода в системе анализа с периодической инъекцией (BIA). Первоначальные вольтамперометрические измерения были выполнены для установления рабочего потенциала в амперометрических анализах и для оптимизации таких параметров, как поддерживающий электролит и рН среды. Было показано, что метод является точным ($RSD = 3,5\%$, $n = 18$), надежным (подтверждено приложением с использованием образца лекарственного средства), чувствительным ($LOD =$

7,11 мкмоль/л; LOQ = 23,7 мкмоль/л) и быстрым (86 инъекций/ч). Предложенный метод был успешно применен для определения ампициллина в коммерческих образцах лекарственных средств. Результаты сравнивали с результатами, полученными с помощью ВЭЖХ-УФ/видимой и УФ-видимой спектрофотометрии.



ампициллин

Сообщается [6] о простом электрохимическом датчике для высокочувствительного селективного обнаружения карбамазепина (CBZ) на основе электрода, модифицированного композитной пленкой из оксида графена и графитового нитрида углерода. Композитная пленка GO/g-C₃N₄ демонстрирует невероятную электрокаталитическую активность с точки зрения минимального перенапряжения (0,1 В), связанного с повышенным анодным током, в 4 раза превышающим ток контрольного электрода. Кроме того, разработанный сенсор обеспечивает очень низкий предел обнаружения (10,5 нМ) при хорошей чувствительности (1,727 мкА мк/М см²). Кроме того, разработанный анализ был использован для определения CBZ в образцах мочи человека и фармацевтических образцах. Аналитические результаты достоверны, что позволяет предположить, что предлагаемый датчик можно использовать для определения CBZ в биологических и фармацевтических образцах.

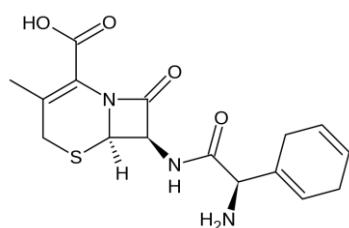


карбамазепин

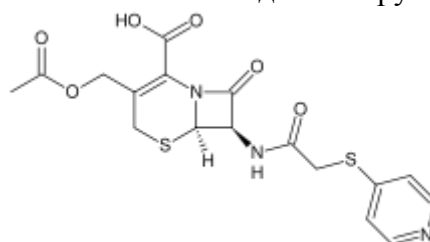
Импульсная амперометрия на хроматографии (IC) в последнее время набирает популярность для определения примесей в фармацевтических препаратах [7]. Механизм ионного разделения дает IC селективность разделения, отличную от ВЭЖХ с обращенной фазой. Импульсная амперометрическая детекция (PAD) в сочетании с анионообменной хроматографией является мощным методом для определения соединений, которые подвергаются окислению или восстановлению на поверхности благородного металла. Генерируемый ток пропорционален концентрации аналита, которую можно обнаружить и количественно определить. Для многих лекарств или их примесей, в которых отсутствуют УФ-хромофоры, PAD обеспечивает альтернативный простой и чувствительный метод обнаружения. IC-PAD широко используется для прямого обнаружения моносахаридов, олигосахаридов, аминокислот, белков и гликопротеинов. В этой работе обсуждаются два тематических исследования определения примесей с помощью IC-PAD. Первое исследование представляет собой анионообменный метод IC в сочетании с PAD, предложенный USP для определения галактозамина в общем гексозамине в лекарственной субстанции гепарина. Галактозамин может образовываться из любого сверхсульфатированного хондроитинсульфата, дерматансульфата и других галактозаминсодержащих примесей в лекарственной субстанции гепарина при кислотном гидролизе. Галактозамин отделяли от глюкозамина с помощью IC и определяли с помощью PAD. Подтвержденный диапазон содержания галактозамина в гепарине составляет от 0,4 до 2,1% с LOQ на уровне 0,29%. Второе исследование предназначено для определения бета-циклодекстрина (BetaDex) в исходном материале бетадекс-сульфобутилового эфира натрия (BSES) с помощью IC-PAD, также предложенного USP. BetaDex является исходным материалом для синтеза производных сульфобутилового эфира, предельная концентрация BetaDex составляет 0,1%. Из-за плохого УФ-сигнала обнаружение циклодекстрина (ЦД)

всегда представляет собой проблему. Детектирование по рассеянию света при испарении, масс-спектрометрия, электропроводность и не прямое УФ-детектирование использовались для обнаружения CD. Однако плохая чувствительность или селективность, длительное время анализа и трудности в работе делают эти методы неблагоприятными. В этом тематическом исследовании BetaDex определяли с помощью IC-PAD от 0,05% до 0,15% в сырье BSES. Оба этих метода были успешно оценены и проверены в научно-исследовательской лаборатории в отношении специфичности, точности, прецизионности, линейности, диапазона, LOQ и LOD. 15% в сырье BSES. Оба этих метода были успешно оценены и проверены в научно-исследовательской лаборатории в отношении специфичности, точности, прецизионности, линейности, диапазона, LOQ и LOD. 15% в сырье BSES. Оба этих метода были успешно оценены и проверены в научно-исследовательской лаборатории в отношении специфичности, точности, прецизионности, линейности, диапазона, LOQ и LOD.

Серосодержащие антибиотики (например, ампициллин, пенициллин, линкомицин, цефалоспорин и сульфаниламид) представляют собой общий класс соединений, обладающих антибактериальными свойствами [8]. Некоторым из этих антибиотиков не хватает сильного хромофора, и, следовательно, они плохо обнаруживаются с помощью определения поглощения. Присутствие окисляемой серы в молекулярной структуре антибиотика позволяет проводить ее прямое обнаружение с помощью импульсной амперометрии. Импульсная амперометрия представляет собой метод электрохимического обнаружения, в котором используется импульсная форма сигнала «потенциал-время» на поверхности электрода из благородного металла для электрокаталитического окисления аналитов пропорционально концентрации. Ток для соединений серы на золотом (Au) электроде обусловлен десорбцией аналита, ранее адсорбированного на свободной от оксидов поверхности Au. Интеграция тока в сочетании с быстро меняющимися потенциалами напряжения называется интегрированным импульсным амперометрическим детектированием (IPAD). Недавние публикации с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с IPAD продемонстрировали возможность измерения серосодержащих антибиотиков. Исследования авторов HPLC-IPAD показали плохую воспроизводимость долговременной площади пика для этих препаратов. В этой статье авторы представляют новую форму волны IPAD, которая имеет хорошую долговременную (> 2 месяцев) воспроизводимость площади пика (относительное стандартное отклонение 4–5%). Показано, что можно обнаружить широкий спектр химических структур сера-антибиотик, и сравнено IPAD с определением поглощения. Для нехромофорных серосодержащих антибиотиков IPAD показал большую чувствительность, чем определение по абсорбции. Нижние пределы обнаружения, линейность и точность площади пика сравниваются как для IPAD, так и для методов определения поглощения с использованием семи антибиотиков, представляющих различные химические структуры, включая один не содержащий серу антибиотик. Стабильность цефрадина и цефепима контролировали с использованием как IPAD, так и определения поглощения. Цефепим показал высокую химическую стабильность в водной среде при концентрации 10 мкг/мл, тогда как цефепим показал скорость разложения 10% в день при использовании обоих методов обнаружения.



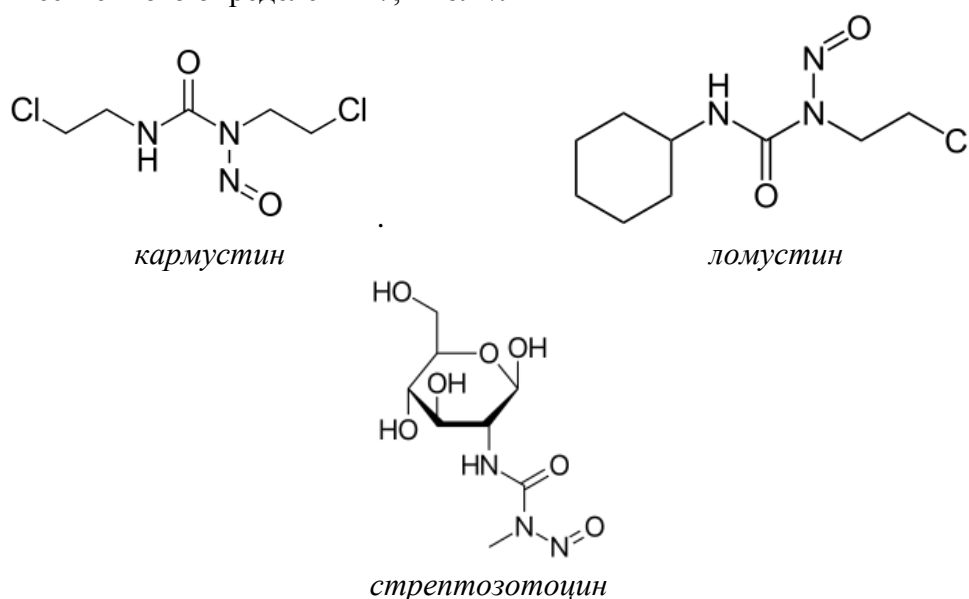
цефрадин



цефепим

В качестве электроаналитических сенсоров для вольтамперометрического определения противоопухолевых препаратов кармустина, ломустина и стрептозотоцина,

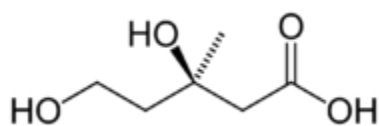
содержащих восстанавливаемые N-нитрозогруппы, использовали висячий ртутно-капельный электрод и модифицированный ртутным мениском электрод из твердой амальгамы серебра [9]. На примере кармустина показано, что его одноступенчатое восстановление протекает при существенно более отрицательных потенциалах на амальгамном электроде, чем на ртутном. Оба электрода обеспечивают удовлетворительную повторяемость токового отклика (относительное стандартное отклонение <math>< 5\%</math>) при использовании вольтамперометрии постоянного тока и дифференциальной импульсной вольтамперометрии. Достиженные пределы определения лежат в основном в диапазоне концентраций 10^{-7} моль/л. Указанные вольтамперометрические методы применялись для определения кармустина и ломустина в фармацевтических препаратах. Кроме того, серебряный электрод из твердой амальгамы, модифицированный ртутным мениском, применяли в амперометрической ячейке для обнаружения с «настенной струей» при определении кармустина методом проточной инъекции. В оптимизированных условиях (рабочий электролит, буфер Бриттона-Робинсона, рН 7,0, скорость потока 5,5 мл/мин, потенциал детектирования $-1,5$ В, объем впрыска 0,02 мл) предел количественного определения $7,1$ моль/л



Проточно-инъекционный анализ (FIA) с амперометрическим детектированием использовали для количественного определения ацетаминофена в фармацевтических препаратах с использованием резистивного электрода из углеродной пленки [10]. Этот датчик показал резкие и воспроизводимые пики тока для ацетаминофена без химической модификации его поверхности. Широкий линейный рабочий диапазон (от $8,0 \times 10^{-7}$ до $5,0 \times 10^{-4}$ моль/л) в фосфатном буферном растворе, а также высокая чувствительность ($0,143$ А/моль л см²) и низкий субмикромольный предел обнаружения ($1,36 \times 10^{-7}$ моль/л). Повторяемость (относительное стандартное отклонение для 10 последовательных инъекций растворов ацетаминофена $5,0 \times 10^{-6}$ и $5,0 \times 10^{-5}$ моль/л) составила 3,1 и 1,3%, соответственно, без какого-либо эффекта памяти между инъекциями. Новая методика была применена к анализу коммерческих фармацевтических продуктов, и результаты хорошо согласовывались с результатами, полученными с использованием спектрофотометрического метода. Следовательно, этот амперометрический метод оказался очень подходящим для анализа контроля качества и других приложений с аналогичными требованиями.

В работе [11] сообщается о разработке амперометрического биосенсора для количественного определения мевалоновой кислоты (МА), которая является первым промежуточным продуктом ГМГ-КоА-редуктазы в пути биосинтеза изопреноидов и, следовательно, полезным индикатором активности HMGR. Этот метод предлагает важные преимущества по сравнению с предыдущими отчетами, поскольку не требуются субстраты с радиоактивной меткой или дорогостоящие методы, а время анализа относительно короткое.

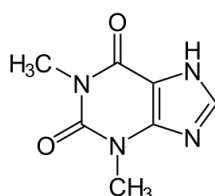
Самособирающийся NAD⁺ на многослойных углеродных нанотрубках (MWCNT) был синтезирован для биосенсорной системы. Адсорбцию НАД⁺ на МУНТ охарактеризовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Этот биосенсор был сконструирован путем модификации углеродного электрода с трафаретной печатью (SPCE) нанокомпозитом NAD⁺/MWCNTs. Электрохимическое и электрокаталитическое поведение модифицированного электрода изучали с помощью амперометрии и циклической вольтамперометрии (ЦВА). Полученный биосенсор продемонстрировал большую электрокаталитическую активность, хорошую стабильность и быстрый отклик на МА. При ТФХЭ, модифицированной НАД⁺/МУНТ, каталитические токи линейно пропорциональны концентрациям МА в широком диапазоне от 10 нМ до 140 нМ с пределом обнаружения до 5 нМ (S/N = 3), а биосенсор показал чувствительность 18,3 мкА/мМ. Авторы измерили влияние интерференции на анализ МА, и результаты показали его невосприимчивость к воздействию гемоглобина, билирубина и сывороточного альбумина.



мевалоновая кислота

Показано [12], что цинк является важным микроэлементом в организме человека, поэтому разработка новых методов определения цинка в лекарственных препаратах является актуальной задачей. Анализ стандартных растворов ионов цинка и растворов анализируемых мазей проводили автоматически с помощью титратора TITRION, который регистрировал, а затем выводил на экран каждую амперометрическую кривую титрования. На кривых титрования наблюдался внезапный излом силы тока в точке эквивалентности, вызванный анодным окислением титранта и катодным восстановлением H⁺ при pH 3–4. Стехиометрия реакции осаждения ионов Zn²⁺ ионами [Fe(CN)₆]⁴⁻ изучена и подтверждена в присутствии фонового электролита и выведены расчетные формулы ZnO в анализируемых мазях. Установлено, что в мази оксида цинка ω(ZnO) составил 10,208±0,078 %. Эти результаты сравнивали с результатами анализа ZnO в мази классическим методом комплексонометрического титрования. Для мази Зокситин m(ZnO) составил 0,4223±0,007 г/г мази, а для мази с ZnO ω(ZnO) составил 10,18±0,11%. Разработанный метод автоматического амперометрического титрования для количественного определения ZnO в мазях основан на реакции седиментации ионов цинка раствором ферроцианида калия в присутствии ацетатного буферного раствора в качестве фонового электролита.

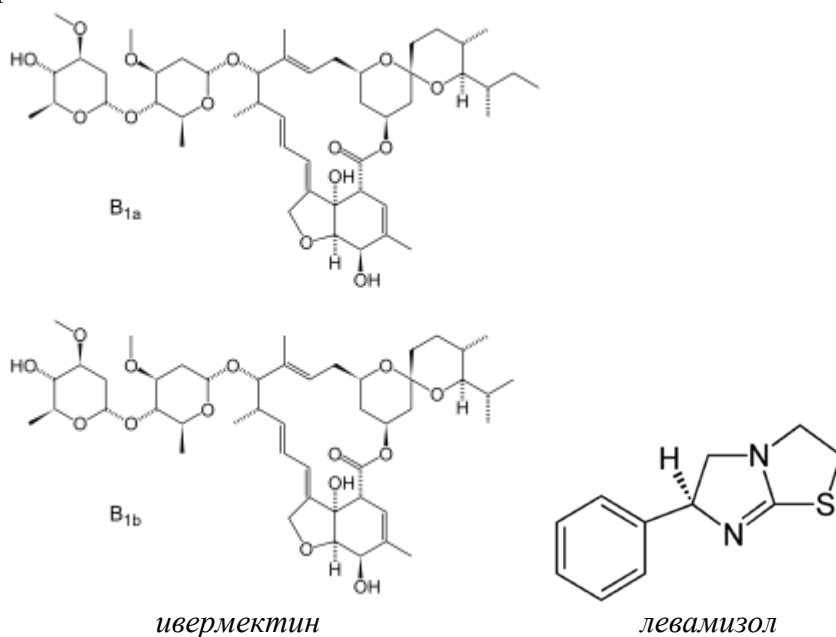
В работе [13] описывается амперометрический ферментный электрод для экспресс-определения теофиллина в сыворотке крови. Метод основан на катализируемом окислении теофиллина гемсодержащим ферментом теофиллиноксидазой. Результаты представлены для двух подходов. Сначала в качестве медиатора использовали ферроценмонокарбоновую кислоту. Константа скорости второго порядка составила 1,1 × 10³ л/моль с. Во-вторых, органическая проводящая соль NMP.TCNQ использовалась для создания ферментных электродов. Эти электроды использовали для быстрого (60 с) измерения теофиллина в сыворотке при рабочем потенциале +100 мВ относительно Ag/AgCl. Были получены линейные калибровочные кривые в клинически значимом диапазоне (y = 0,13x + 0,22, n = 8).



теофиллин

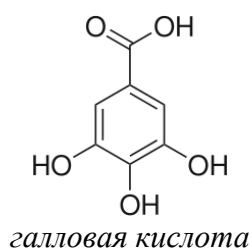
Дифференциальный амперометрический метод для специфического определения аскорбиновой кислоты в меде был разработан путем объединения системы проточного инжекторного анализа (FIA) и трубчатого реактора, содержащего иммобилизованный фермент аскорбатоксидазы [14]. В качестве рабочего электрода использовали золотой электрод, модифицированный электрохимическим осаждением палладия. Аскорбиновую кислоту количественно определяли в семи образцах товарного меда с использованием потенциала +0,60 В относительно Ag/AgCl(нас.). Линейный динамический диапазон аскорбиновой кислоты простирается от 1 до 50 мкмоль/л при pH 7,0. При скорости потока 1,5 мл/мин и вводе 250 мкл объема пробы, обеспечивается частота отбора проб 180 определений в час. Пределы обнаружения и количественного определения этого метода составляют 0,14 и 0,49 мкмоль/л соответственно. Анализы образцов сравнивали с объемным методом и показали превосходную корреляцию между методами.

Разработаны чувствительные, простые, недорогие и быстрые амперометрические проточно-инъекционные методы определения ивермектина (ИВМ) и левамизола (ЛВМ) в антигельминтных лекарственных препаратах и образцах мочи [15]. Эти определения проводились с предварительно обработанным катодным (для ИВМ) или анодным (для ЛВМ) алмазным электродом, легированным бором, с использованием водного 0,5 моль/л H₂SO₄ (с добавлением и без добавления 30% об./об. этанола) в качестве фонового электролита. Амперометрическое детектирование проводили при потенциале приложенного электрода E = 1,40 В для ИВМ и E = 1,90 В для ЛВМ относительно Ag/AgCl (3,0 моль/л KCl). Соответствующие аналитические кривые демонстрировали хорошую линейность в исследованных диапазонах концентраций (0,60–50 мкмоль/л для ИВМ и 0,010–5,0 мкмоль/л для ЛВМ), а пределы обнаружения составляли 0,30 мкмоль/л для ИВМ и 1 нмоль/л, для ЛВМ. Исследование возможных помех не показало существенного влияния на предложенные здесь методы; таким образом, они использовались для определения ИВМ и ЛВМ в фармацевтических составах, а также в образцах мочи, с результатами, которые показали хорошее согласие со сравнительными методами. Кроме того, был предложен механизм электроокисления ЛВМ с использованием исчерпывающего потенциостатического электролиза и измерений ЯМР.



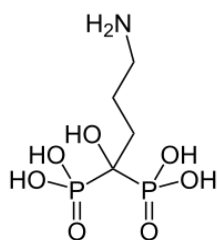
Для селективного и чувствительного амперометрического определения галловой кислоты (GA) был успешно изготовлен простой электрохимический датчик на основе активированного угольного электрода, напечатанного методом трафаретной печати (ASPCE). Углеродный электрод с активированной трафаретной печатью (ASPCE) был изготовлен с

помощью простой электрохимической технологии и охарактеризован с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM), рамановской спектроскопии и спектроскопии электронного импеданса (EIS). Электрохимические свойства электродов исследовали циклической вольтамперометрией и амперометрическим методом. Интересно, что ASPCE показал превосходную электрокаталитическую активность с точки зрения снижения потенциала и увеличения анодного пикового тока для обнаружения ГА по сравнению с чистым SPCE. ASPCE успешно определил ГА и показал хороший широкий диапазон линейных откликов от 0,01 до 1799,6 мкМ и нижний предел обнаружения (LOD) 0,031 мкМ. Кроме того, изготовленный сенсорный электрод показал хорошую селективность, стабильность, повторяемость и воспроизводимость. Датчик применялся для определения ГА в реальных образцах, где он показывает хорошее восстановление и точность. Насколько нам известно, этот электрод экономически эффективен и обладает превосходными характеристиками в отношении обнаружения ГА по сравнению с другими химически модифицированными электродами, о которых сообщалось ранее.



Описан трехэлектродный амперометрический биосенсор для обнаружения двух различных сахаридов (лактозы и глюкозы) в водных растворах [17]. На графитовом рабочем электроде глюкозооксидаза (ГОД) и β -галактозидаза (β -гал) были коиммобилизованы посредством ковалентной связи. Отклик биосенсора в зависимости от относительной концентрации двух иммобилизованных ферментов был исследован, и наилучшие рабочие условия были определены путем измерения чувствительности и отклика линейного диапазона. В частности, наш лучший биосенсор на лактозу показывает линейный диапазон до 0,010 мМ и предел обнаружения (LOD) и чувствительность, равные 0,001 мМ и 850 ± 81 мкА/мМ соответственно. Для глюкозы значения указанных параметров равны 0,015 мМ для линейного диапазона, 0,001 мМ для LOD и 505 ± 55 мкА/мМ для чувствительности. Рабочие параметры наших биосенсоров значительны по сравнению с другими биосенсорами, разработанными для определения концентрации двух сахаридов, исследованных в настоящей работе. В частности, низкая (LOD) и высокая чувствительность получены для лактозы и глюкозы. Чтобы протестировать наш биосенсор на реальных образцах, он был протестирован с использованием фруктовых соков, обезжиренного молока и сыворотки.

В работе [18] исследовано электрохимическое поведение алендроната натрия на электродах из углеродной пасты, модифицированных микрочастицами и наночастицами меди. На вольтамперограммах, зарегистрированных с использованием микрочастиц, появлялся один пик анодного окисления, а с использованием наночастиц — два анодных пика. Анодные токи связаны с электрокаталитическим окислением алендроната через активные частицы Cu(III). Каталитическая константа скорости процесса электрокаталитического окисления и коэффициент диффузии алендроната получены равными $1,57 \cdot 10^{-3}$ см³/моль·с и $2,44 \cdot 10^{-6}$ см²/с соответственно. Для анализа алендроната была разработана чувствительная и экономящая время процедура обнаружения, и сообщались соответствующие аналитические параметры. Алендронат определяли с пределом обнаружения 11,26 мкмоль/л с линейным диапазоном 50–6.330 мкмоль/л. Предложенный амперометрический метод был применен к анализу коммерческих фармацевтических таблеток, и результаты хорошо согласуются с заявленными значениями.



алендроновая кислота

Таким образом, можно сделать вывод о широких возможностях применения метода амперометрии в фармацевтических исследованиях для определения органических соединений в различных физиологических объектах. Продолжение исследований в этой области создают хорошие предпосылки для разработки новых методик амперометрического анализа для применения его в биомедицине.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Catarino-Antonio I., Conceicao G., Beatriz M., Garcia Q. Flow amperometric determination of pharmaceuticals with on-line electrode surface renewal // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2003. Vol. 33. N 4. pp. 571-580
2. Corujo-Antuna J.L., Abad-Villar E.M., Fernandez M., Costa-Garcia A. Voltammetric and flow amperometric methods for the determination of melatonin in pharmaceuticals // J. Pharm. Biomed. Anal. 2003. Vol. 31. N 3. pp. 421-429
3. Pat. 2130607C1. US. 1995 / Inversion/volt-amperometric method of detection of cardyl / Ivanovskaya E.A.
4. Bunpeng P., Lapananinoppakhun S. Flow Injection Amperometric Method with Dialysis Sample Pretreatment for Determination of Ascorbic Acid // Chiang Mai Journal of Science. 2008. Vol. 35. N 2. pp. 345-354
5. Barros-Veloso W., Geysse V., Correa A., Quintinoda C. Flow-through amperometric determination of ampicillin using a copper electrode in a batch injection analysis system // Measurement. 2020. Vol. 155. pp. 107516-107522
6. Balasubramanian P., Balamurugan T., Chen S-M., Tae-Wei C. An Amperometric Sensor for Low Level Detection of Antidepressant Drug Carbamazepine Based on Graphene Oxide-g-C3N4 Composite Film Modified Electrode // Journal of the Electrochemical Society. 2018. Vol. 165. N 3. pp. 160-166
7. Yang X. Impurity determination in pharmaceuticals by Ion Chromatography with Pulsed Amperometric Detector (IC-PAD) // Journal of Chromatography and Separation Techniques. 2012. N 1-2. pp. 22-24
8. Hanko V., Lacourse W.R., Dasenbrock C., Rohrer J. Determination of sulfur-containing antibiotics using high-performance liquid chromatography with integrated pulsed amperometric detection // Drug Development Research. 2001. Vol. 53. N 4. pp. 266-280
9. Peskova K., Vrzalova L., Bensko V. Voltammetric and amperometric determination of N-nitroso antineoplastic drugs at mercury and amalgam electrodes // Collection of Czechoslovak Chemical Communication. 2009. Vol. 74. N 11. pp. 1697-1703
10. Felix F., Brett C., Angnes L. Carbon film resistor electrode for amperometric determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2007. Vol. 43. N 5. pp. 1622-1627
11. Palangsuntikul R., Pakapongsoan S., Khownarumit P., Waraho-Zmayev D. Development of Mevalonic Acid Biosensor Using Amperometric Technique Based on Nanocomposite of Nicotinamide Adenine Dinucleotide and Carbon Nanotubes // Journal of the Electrochemical Society. 2017. Vol. 164. N 7. pp. 349-360

12. Oprea V., Valica V., Cheptanaru C., Nistorica M. Automatic amperometric titration method for quantitative determination of zinc oxide in ointments // *Moldovan Medicinal Journal*. 2020. Vol. 63. N 1. pp. 13-18
13. McNell C., Cooper J., Spoor J.A. Amperometric enzyme electrode for determination of theophylline in serum // *Biosensors and Bioelectronics*. 1992. Vol. 7. N 5. pp. 375-380
14. Lameda V., Marcos S., Facchin R., Denise C. Amperometric detection of ascorbic acid in honey using ascorbate oxidase immobilised on amberlite IRA-743 // *Food Chemistry*. 2013. Vol. 133. N 3. pp. 1050-1054
15. Lourenco B., Medeiros A., Scherrer S., Gilberto A. Amperometric flow-injection determination of the anthelmintic drugs ivermectin and levamisole using electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes // *Sensors and Actuators B Chemical*. 2016. Vol. 222. pp. 181-189
16. Raja N., Kokulnathan T., Chen S., Liao W. Amperometric Detection of Gallic Acid Based on Electrochemically Activated Screen Printed Carbon Electrode // *International Journal of Electrochemical Society*. 2017. Vol. 12. N 6. pp. 321-327
17. Portaccio M., Lepore M. Determination of Different Saccharides Concentration by Means of a Multienzymes Amperometric Biosensor // *Journal of Sensors*. 2017. Vol. 2. pp. 1-8
18. Heli H., Faramarzi F., Sattarahmady N. Voltammetric investigation and amperometric detection of the bisphosphonate drug sodium alendronate using a copper nanoparticles-modified electrode // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2010. Vol. 14. N 12. pp. 2275-2283

REFERENCES

1. Catarino-Antonio I., Conceicao G., Beatriz M., Garcia Q. Flow amperometric determination of pharmaceuticals with on-line electrode surface renewal // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2003. Vol. 33. N 4. pp. 571-580
2. Corujo-Antuna J.L., Abad-Villar E.M., Fernandez M., Costa-Garcia A. Voltammetric and flow amperometric methods for the determination of melatonin in pharmaceuticals // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003. Vol. 31. N 3. pp. 421-429.
3. Pat. 2130607C1. US. 1995 / Inversion/volt-amperometric method of detection of cardyl / Ivanovskaya E.A.
4. Bupeng P., Lapananinoppakhun S. Flow Injection Amperometric Method with Dialysis Sample Pretreatment for Determination of Ascorbic Acid // *Chiang Mai Journal of Science*. 2008. Vol. 35. N 2. pp. 345-354.
5. Barros-Veloso W., Geysse V., Correa A., Quintinoda C. Flow-through amperometric determination of ampicillin using a copper electrode in a batch injection analysis system // *Measurement*. 2020. Vol. 155. Pp. 107516-107522.
6. Balasubramanian P., Balamurugan T., Chen S-M., Tae-Wei C. An Amperometric Sensor for Low Level Detection of Antidepressant Drug Carbamazepine Based on Graphene Oxide-g-C₃N₄ Composite Film Modified Electrode // *Journal of the Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165. N 3. pp. 160-166.
7. Yang X. Impurity determination in pharmaceuticals by Ion Chromatography with Pulsed Amperometric Detector (IC-PAD) // *Journal of Chromatography and Separation Techniques*. 2012. N 1-2. pp. 22-24.
8. Hanko V., Lacourse W.R., Dasenbrock C., Rohrer J. Determination of sulfur-containing antibiotics using high-performance liquid chromatography with integrated pulsed amperometric detection // *Drug Development Research*. 2001. Vol. 53. N 4. pp. 266-280.
9. Peskova K., Vrzalova L., Bensko V. Voltammetric and amperometric determination of N-nitroso antineoplastic drugs at mercury and amalgam electrodes // *Collection of Czechoslovak Chemical Communication*. 2009. Vol. 74. N 11. pp. 1697-1703.
10. Felix F., Brett C., Angnes L. Carbon film resistor electrode for amperometric determination of acetaminophen in pharmaceutical formulations // *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 2007. Vol. 43. N 5. pp. 1622-1627.

11. Palangsuntikul R., Pakapongaoan S., Khownarumit P., Waraho-Zmayev D. Development of Mevalonic Acid Biosensor Using Amperometric Technique Based on Nanocomposite of Nicotinamide Adenine Dinucleotide and Carbon Nanotubes // Journal of the Electrochemical Society. 2017. Vol. 164. N 7. pp. 349-360.
12. Oprea V., Valica V., Cheptanaru C., Nistorica M. Automatic amperometric titration method for quantitative determination of zinc oxide in ointments // Moldovan Medicinal Journal. 2020. Vol. 63. N 1. pp. 13-18.
13. McNell C., Cooper J., Spoor J.A. Amperometric enzyme electrode for determination of theophylline in serum // Biosensors and Bioelectronics. 1992. Vol. 7. N 5. pp. 375-380.
14. Lameda V., Marcos S., Facchin R., Denise C. Amperometric detection of ascorbic acid in honey using ascorbate oxidase immobilised on amberlite IRA-743 // Food Chemistry. 2013. Vol. 133. N 3. pp. 1050-1054.
15. Lourencao B., Medeiros A., Scherrer S., Gilberto A. Amperometric flow-injection determination of the anthelmintic drugs ivermectin and levamisole using electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes // Sensors and Actuators B Chemical. 2016. Vol. 222. pp. 181-189.
16. Raja N., Kokulnathan T., Chen S., Liao W. Amperometric Detection of Gallic Acid Based on Electrochemically Activated Screen Printed Carbon Electrode // International Journal of Electrochemical Society. 2017. Vol. 12. N 6. pp. 321-327.
17. Portaccio M., Lepore M. Determination of Different Saccharides Concentration by Means of a Multienzymes Amperometric Biosensor // Journal of Sensors. 2017. Vol. 2. pp. 1-8.
18. Heli H., Faramarzi F., Sattarahmady N. Voltammetric investigation and amperometric detection of the bisphosphonate drug sodium alendronate using a copper nanoparticles-modified electrode // Journal of Solid State Electrochemistry. 2010. Vol. 14. N 12. pp. 2275-2278.

Информация об авторе

Г.Э. Абыев – старший преподаватель кафедры химии Азербайджанского медицинского университета.

Information about authors

H.E. Abiyev – senior lecturer of Azerbaijan Medicinal University.

Дурна Бабек гызы Агамалиева¹, Вафа Гидаят гызы Бабаева²

^{1,2}*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Дурна Бабек гызы Агамалиева,
nuraybabayeva2008@gmail.com*

ИМИДАЗОЛЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ В КАЧЕСТВЕ АНТИФУНГАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Аннотация. Имидазолы и их производные нашли широкое применение в фармацевтической химии в качестве исходных компонентов для синтеза целого ряда лекарственных препаратов. Среди таких фармакологических препаратов особую группу составляют противогрибковые лекарственные средства. В работе показаны результаты исследований в области изучения антифунгальных свойств имидазолов и их производных

Ключевые слова: имидазолы, антифунгальные препараты, противогрибковые свойства, эконазол, миконазол

Durna B. Agamaliyeva¹, Vafa H. Babayeva²

^{1,2}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Vafa H. Babayeva,
nuraybabayeva2008@gmail.com*

BIOLOGICAL ACTIVITY OF IMIDAZOLES AND THEIR DERIVATIVES

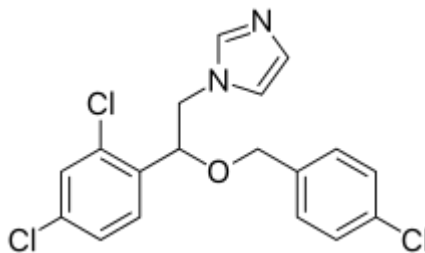
Abstract. Heterocyclic compounds are key compounds in the synthesis of a number of drugs. Among such derivatives containing a heteroatom, imidazoles and their derivatives should be especially highlighted. Compounds of the imidazole group are highly bioactive and are widely used in pharmacology and the pharmaceutical industry. This work examines and provides a scientific basis for the biological activity of imidazoles and their derivatives

Keywords: biological activity, antibacterial properties, imidazoles, drugs, gram-positive bacteria

Имидазолы вместе с триазолами составляют подгруппу азоловых противогрибковых препаратов, которые действуют путем ингибирования цитохрома Р450-зависимого фермента, ланостерол-14- α -деметилазы [1]. Помимо своего основного применения, если говорить о дополнительной противораковой функции, среди имидазолов на первый план вышли клотримазол, эконазол и кетоконазол. На основании полученных к настоящему времени результатов, несмотря на различные эффекты, нарушение гликолитического пути, блокирование притока Са²⁺ и неспецифическое ингибирование ферментов СYP450 можно рассматривать как основные факторы, ответственные за противоопухолевую активность упомянутых препаратов. Соответственно. Учитывая преимущества повторного использования лекарств с известной фармакологией по сравнению с исследованиями по разработке новых лекарств, требующими труда, времени и затрат, чрезвычайно важно и ценно продолжение выяснения различных механизмов действия этих противогрибковых препаратов на раковые клетки и извлечения из них пользы, особенно для повышения эффективности лекарств. В этом обзоре подробно обсуждались механизмы действия имидазольных противогрибковых препаратов на раковые клетки и, следовательно, их

потенциал для использования в лечении рака отдельно или в сочетании с традиционными терапевтическими средствами.

Так, в работе [2] эконазол был испытан в качестве антифунгального препарата в отношении различных патогенных грибов.



эконазол

Показано, что эконазол обладает более высокой активностью по сравнению с фунгицином, часто используемым противогрибковым препаратом в медицинской практике.

Отмечается [3], что шесть противогрибковых соединений, производных имидазола, влияют на несколько аспектов развития *Candida albicans*, оказывая лишь относительно небольшую степень ингибирования скорости роста, измеряемой с точки зрения концентрации АТФ, тогда как амфотерицин В и 5-фторцитозин влияют на морфологию только тогда, когда они также существенно ингибируют рост грибов. ставка. При концентрации 10-8 М все протестированные азолы ингибировали образование ветвей *S. albicans*. В концентрациях 10-7 М и выше клотримазол и миконазол сильно подавляли появление новых выростов гиф из родительских дрожжевых клеток, тогда как ICI 153066 и итраконазол мало влияли на это явление, а кетоконазол и тиоконазол оказывали промежуточное действие. При самых высоких протестированных концентрациях (10-5 М) развитие гиф в конечном итоге останавливалось под действием азольных соединений, и гриб рос преимущественно в форме почкующихся дрожжевых клеток; однако ни один из азольных противогрибковых препаратов не предотвратил первоначальное появление очевидно нормальной зародышевой трубки. Противогрибковые препараты оказывали свое морфологическое действие только тогда, когда они присутствовали в культуральной среде: удаление соединений после воздействия ими на *S. albicans* приводило к возвращению к нормальному росту.

Синтезированы новые производные бис-имидазола и определена их противогрибковая и антимикобактериальная активность [4]. Почти все соединения продемонстрировали активность от умеренной до хорошей против двух клинических изолятов *Candida albicans* 3038 и *Candida glabrata* 123. Те же соединения показали интересную уничтожающую активность против эталонного штамма *Mycobacterium Tuberculosis* H 37 Rv. Процедуры стыковки в сочетании с молекулярно-динамическим моделированием в рамках теории ММ/PBSA были применены для прогнозирования режима связывания всех соединений в кармане связывания 14 α -стеролдеметилены цитохрома Р450 (14DM) *S. Albicans*. Результаты, полученные *in silico*, показали, что активные соединения могут взаимодействовать в активном центре белка и что значения их свободной энергии связывания согласуются с соответствующими экспериментальными значениями активности.

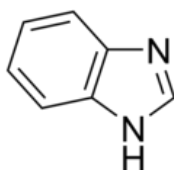
Серия бензимидазольного типа флуконазолов синтезирована и охарактеризована с помощью спектров ЯМР ¹H, ЯМР ¹³C, ИК, МС [5]. Антимикробная активность всех синтезированных соединений подтверждена в условиях *in vitro* с использованием метода двукратных серийных разведений. Соединение, названное 3,5-бис(трифторметил)фенилбензимидазолами, продемонстрировало сравнимую и даже более сильную противогрибковую эффективность по сравнению с препаратами сравнения, такими как хлоромидин, норфлоксацин и флуконазол. Авторами получено 27 аналогов бензимидазола. В этой работе авторы попытались качественно соотнести противогрибковую активность ряда бензимидазолов с точки зрения их вычисленных глобальных квантово-

механических дескрипторов на основе ДПФ. Эффекты замен на экспериментальную активность полученных соединений объясняются с использованием глобальных дескрипторов. Локальные дескрипторы использовались для обозначения сайт-селективности и механистических путей биоактивных молекул. Наконец, модели QSAR были получены с помощью k ближайших соседей и подходов генетического программирования (GP).

Грибковые инфекции вызывают тяжелые и опасные для жизни осложнения, особенно у людей с ослабленным иммунитетом. Противогрибковые средства, воздействующие на клеточные механизмы и клеточные мембраны, включая азолы, используются в клинической практике для лечения местных и системных грибковых инфекций. Однако постоянное воздействие клинически используемых противогрибковых препаратов при лечении грибковых инфекций приводит к развитию множественной лекарственной устойчивости за счет адаптации различных видов внутренних и внешних механизмов. Уникальный химический состав мембран грибов представляет собой привлекательную цель для открытия противогрибковых препаратов, поскольку грибковым клеткам трудно модифицировать мембранные мишени для возникновения устойчивости к лекарствам [6]. В этой работе авторы обсудили доступные противогрибковые препараты с подробным механизмом их действия и описали различные механизмы противогрибковой резистентности. Они также сделали упор на исследованиях взаимосвязи структура-активность противогрибковых агентов, нацеленных на мембраны, и классифицировали противогрибковые агенты на основе их основного каркаса с подробными фармакологическими свойствами.

Имидазолы являются одним из наиболее перспективных и активно разрабатываемых направлений современной противогрибковой химиотерапии, обладающим широким спектром и высокой активностью [7]. Они имеют относительно простое молекулярное ядро, поддающееся множеству структурных модификаций. Эти агенты обладают рядом полезных свойств, таких как отличная биодоступность, хорошая проницаемость тканей, а также относительно низкая частота побочных и токсических эффектов. Они оказались эффективными при лечении различных инфекционных заболеваний. Эта статья представляет собой попытку рассмотреть терапевтический потенциал имидазолов как противогрибковых средств с обновленными сведениями об их разработке.

В последние годы использование противогрибковых препаратов в медицине возросло, особенно с появлением эпидемии СПИДа [8]. Усилия были сосредоточены на разработке новых, менее токсичных и более эффективных противогрибковых препаратов с новым механизмом действия. Целью данного исследования был синтез некоторых новых производных бензимидазола, бензотриазола и аминотриазола и оценка их активности против некоторых видов *Candida*, *Aspergillus* и дерматофитов. Целевые соединения были синтезированы реакцией бензимидазола и бензотриазола с бромалканами, а также реакцией амидного производного аминотриазола с 2-пиперазино-1-этанолом в эффективном растворителе в присутствии бромида тетраэтиламмунима или триэтиламина в качестве катализатора. Химические структуры всех новых соединений подтверждены спектрофотометрическими методами. Противогрибковую активность новых соединений оценивали методом микроразведения в бульоне, рекомендованным CLSI. Среди исследованных соединений наибольшую противогрибковую активность проявили 1-нонил-1H-бензо[d]имидазол и 1-децил-1H-бензо[d]имидазол. Из исследованных синтетических соединений различных категорий производные бензимидазола продемонстрировали лучшую противогрибковую активность, чем производные бензотриазола, а аналог пиперазина не оказывал значительного противогрибкового действия.



бензимидазол

Используемые в настоящее время противогрибковые препараты различаются по спектру активности, эффективности, терапевтическому индексу, развитию резистентности и способу применения [9]. Важным фактором полезности соединения является механизм, с помощью которого оно воздействует на структуру и функцию грибковой клетки. Органеллы-мишени установлены для большинства противогрибковых препаратов. Полиены необратимо связываются с клеточными мембранами. Изменение проницаемости этих структур предшествует метаболическим нарушениям и гибели клеток. Гризеофульвин разрушает веретено и цитоплазматические микротрубочки, влияя на деление клеток и рост кончиков гиф. Флуцитозин дезаминируется до 5-фторурацила, который затем фосфорилируется и включается в РНК; синтез белка, следовательно, нарушается. Альтернативным объяснением является механизм действия через ингибирование синтеза ДНК. Производные имидазола ингибируют биосинтез эргостерола – основного стерина в мембранах грибов. Эти агенты также влияют на синтез триглицеридов и фосфолипидов. Изменения активности окислительных и пероксидативных ферментов, приводящие к внутриклеточному накоплению токсичных концентраций перекиси водорода, могут способствовать наблюдаемому разрушению субклеточных органелл и некрозу клеток. Производные имидазола ингибируют трансформацию бластоспор *Candida albicans* в инвазивную мицелиальную форму. Это ингибирование, вероятно, облегчает задачу защитных клеток хозяина и может быть основным фактором, ведущим к устранению инфекции.

В работе [10] синтезированы новые антимикобактериальные и противогрибковые препараты, которые действуют путем связывания со стерол-14-альфа-деметилазой (14DM), и охарактеризованы взаимодействием лекарственного средства с белком-мишенью с помощью компьютерного молекулярного моделирования. Сконструированы и синтезированы различные серии производных имидазола и триазола, имеющих азометиновую связь с пиридин-2-карбоксамидразоном. Молекулярно-динамическое моделирование стерина 14DM (оксидазы со смешанными функциями, участвующего в синтезе стерола в эукариотических и прокариотических организмах) в комплексе с новыми производными азола было проведено как для квалификации, так и для количественной оценки взаимодействий белок-лиганд. МИК соединений оценивали с помощью эталонного анализа и с помощью недавно разработанного анализа микроразведения резазурина (MRA). Галогенированные производные показали хорошую активность с МИК-90 1 мг/л против 33 видов *Candida*. клинических штаммов; большинство соединений также обладали ингибирующей активностью в отношении эталонных и клинических штаммов *Mycobacterium Tuberculosis* с МИК в диапазоне 4–64 мг/л. Исследования молекулярного моделирования показали, что новые активные соединения могут взаимодействовать в активном центре как грибковой, так и микобактериальной цитохром P450-зависимой стерол-14-альфа-деметилазы и что рассчитанные значения свободной энергии связывания согласуются с соответствующими значениями МИК. Комбинированный экспериментальный и вычислительный подход может быть полезен при разработке таргетных лекарств, что дает ценную информацию для синтеза и прогнозирования активности ингибиторов второго поколения.

Для борьбы с ростом заболеваемости грибковыми инфекциями, устойчивыми к лекарственным препаратам, разработан и синтезирован ряд производных 2-(замещенных дитиокарбамоил)-N-[4-((1H-имидазол-1-ил)метил)фенил]ацетамида [11]. Все синтезированные соединения охарактеризованы спектрами ИК, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, МС и элементным анализом. Тесты на противогрибковую активность проводились против четырех различных штаммов грибов. Исследования молекулярного докинга были проведены для изучения механизма действия грибковой ланостерол-14 α -деметилазы, цитохрома P450-зависимого фермента. Проведены исследования ADME и установлена связь между активностью и физико-химическими свойствами целевых соединений. Большинство конечных соединений проявляли значительную активность против *Candida albicans* и *Candida krusei* со значением МИК 50–12,5 мкг/мл. Результаты анти-*Candida* активности *in vitro*, исследования докинга и прогнозирования ADME показали, что синтезированные соединения

обладают потенциальной анти-*Candida*- активностью и свидетельствуют о наиболее активном производном (2-пирролидинтиокарбонилтио- N- [4-((1 H -имидазол-1-ил)метил)фенил]ацетамидт), который может быть дополнительно оптимизирован в качестве ведущего соединения.

В статье [12] используются искусственные нейронные сети (ИНС) для прогнозирования противогрибковых свойств солей четвертичного аммония в отношении *Candida albicans*. Противогрибковая активность, выраженная как минимальная ингибирующая концентрация (МИК) роста микроорганизмов, была определена экспериментально методом серийных разведений для серии из 140 новых производных имидазола. Затем были построены трехмерные модели тестируемых соединений и химическая информация была преобразована в полезное число с помощью вычислительной химии. На следующем этапе были разработаны модели нейронных сетей для решения задач регрессии и классификации. Обе модели характеризовались высокой прогностической способностью. Качество регрессионной модели определялось на основе уровня корреляции между теоретически рассчитанной активностью и активностью, определенной экспериментально ($R^2 = 0,91$ для обучающей выборки, $R^2 = 0,88$ для тестовой выборки и $R^2 = 0,91$ для проверки). Модель классификации дифференцировала соединения на активные и неактивные с точностью классификации 91,67% для обучающего набора, 88,57% для тестового набора и 95,24% для проверочного набора. Искусственные нейронные сети — это инструмент прогнозирования с впечатляющими свойствами обучения и возможностями нелинейной обработки информации. ИНС обладает потенциалом сократить время и затраты на открытие новых противомикробных веществ и поддержать исследования в области фармацевтических разработок.

В работе [13] описан простой трехкомпонентный синтез ряда производных 3-[(4,5-дифенил-2-замещенный арил/гетерил)-1H-имидазол-1-ил]-1H-1,2,4-триазол-5-карбоновой кислоты M(1–15). Бензил, ароматические альдегиды и 3-амино-1,2,4-триазол-5-карбоновую кислоту кипятили с обратным холодильником в этаноле, используя нитрат церрик-аммония (CAN) в качестве катализатора, с получением указанных соединений с хорошими выходами. Соединения оценивали на предмет их противогрибковой и антибактериальной активности *in vitro*. Было обнаружено, что соединения M1, M9 и M15 равносильны против *Candida albicans* по сравнению с флуконазолом. Соединения M2, M5 и M14 проявили более высокую активность в отношении *Streptococcus pneumoniae*, *Escherichia coli* и *Streptococcus pyogenes* соответственно по сравнению с ампициллином. Было проведено докинг-исследование вновь синтезированных соединений, и результаты показали хороший режим связывания в активных центрах фермента цитохрома P450 ланостерин-14 α -деметилазы *C. albicans*. Результаты противогрибковой активности *in vitro* и исследования докинга показали, что синтезированные соединения обладают потенциальной противогрибковой активностью и могут быть в дальнейшем оптимизированы и разработаны в качестве лидирующих соединений.

Возможность применения производных имидазола в качестве антифунгальных препаратов также обсуждалась в работах [14,15].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Yardimci B.K. Imidazole Antifungals: A Review of Their Action Mechanisms on Cancerous Cells // International Journal of Secondary Metabolite. 2020. Vol. 7. N 3. pp. 139-159.
2. Wyler R., Murbach A., Mohl H. An Imidazole Derivative (Econazole) as an Antifungal Agent in Cell Culture Systems // In vitro. 1979. Vol. 15. N 10. pp. 745-750.
3. Odds F.C., Cockayne A., Hayward J. Effects of imidazole- and triazole-derivative antifungal compounds on the growth and morphological development of *Candida albicans* hyphae // J. Gen. Microbiol. 1985. Vol. 131. N 10. pp. 2581-2589.

4. Zampieri D., Mamolo G., Luciano V. Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2007. Vol. 15. N 23. pp. 7444-7458.
5. Dhail S., Chakrabort A. Qsar Study of Derivatives for Antifungal Evaluation of Novel Benzimidazole Type of Fluconazole Analogues Invoking Quantum Mechanical Descriptors // *Organic and Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 7. N 1. pp. 1-7.
6. Mehta D., Saini V., Bajaj A. Recent developments in membrane targeting antifungal agents to mitigate antifungal resistance // *RSC Medicinal Chem*. 2023. Vol. 14. N 9. Pp. 1603-1628
7. Rani N., Sharma A., Kumar G. Imidazoles as Potential Antifungal Agents: A Review // *Mini Reviews in Medicinal Chemistry*. 2013. Vol. 13. N 11. pp. 1625-1655.
8. Khabnadideh S., Rexaei Z., Pakshir K. Synthesis and antifungal activity of benzimidazole, benzotriazole and aminothiazole derivatives // *Res. Pharm. Sci*. 2012. Vol. 7. N 2. Pp. 65-72.
9. Borgers M. Mechanism of action of antifungal drugs, with special reference to the imidazole derivatives // *Rev. Infect. Dis*. 1980. Vol. 2. N 4. pp. 520-534.
10. Banfi E., Scialino G., Zampieri D. Antifungal and antimycobacterial activity of new imidazole and triazole derivatives. A combined experimental and computational approach // *J. Antimicrob. Chemother*. 2006. Vol. 58. N 1. pp. 76-84.
11. Altindag F., Saglik B., Cevik U. Novel imidazole derivatives as antifungal agents: Synthesis, biological evaluation, ADME prediction and molecular docking studies // *Phosphor, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. 2019. Vol. 194. N 9. pp. 887-894.
12. Badura A., Kryszynski J., Nowaczyk A. Application of artificial neural networks to the prediction of antifungal activity of imidazole derivatives against *Candida albicans* // *Chemometric and Intelligent Laboratory Systems*. 2022. Vol. 222. N 3. pp. 104501-104507.
13. Pratima A., Ghodke M., Kalam F. CAN catalyzed one-pot synthesis and docking study of some novel substituted imidazole coupled 1,2,4-triazole-5-carboxylic acids as antifungal agents // *Chinese Chemical Letters*. 2015. Vol. 26. N 1. pp. 108-112.
14. Ozkay Y., Osmaniye D., Levent S. Novel Imidazole Derivatives as Antifungal Agents: Synthesis, Biological Evaluation, ADME Prediction and Molecular Docking Studies // *Proceedings*. 2017. Vol. 1. N 6. pp. 663-667.
15. Galczynska K., Clepluch K., Madej L. Selective cytotoxicity and antifungal properties of copper(II) and cobalt(II) complexes with imidazole-4-acetate anion or 1-allylimidazole // *Scientific Reports*. 2019. Vol. 9. pp. 9777-9779.

REFERENCES

1. Yardimci B.K. Imidazole Antifungals: A Review of Their Action Mechanisms on Cancerous Cells // *International Journal of Secondary Metabolite*. 2020. Vol. 7. N 3. Pp. 139-159.
2. Wyler R., Murbach A., Mohl H. An Imidazole Derivative (Econazole) as an Antifungal Agent in Cell Culture Systems // *In vitro*. 1979. Vol. 15. N 10. pp. 745-750.
3. Odds F.C., Cockayne A., Hayward J. Effects of imidazole- and triazole-derivative antifungal compounds on the growth and morphological development of *Candida albicans* hyphae // *J. Gen. Microbiol*. 1985. Vol. 131. N 10. pp. 2581-2589.
4. Zampieri D., Mamolo G., Luciano V. Synthesis, antifungal and antimycobacterial activities of new bis-imidazole derivatives, and prediction of their binding to P45014DM by molecular docking and MM/PBSA method // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*. 2007. Vol. 15. N 23. pp. 7444-7458.
5. Dhail S., Chakrabort A. Qsar Study of Derivatives for Antifungal Evaluation of Novel Benzimidazole Type of Fluconazole Analogues Invoking Quantum Mechanical Descriptors // *Organic and Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 7. N 1. pp. 1-7.

6. Mehta D., Saini V., Bajaj A. Recent developments in membrane targeting antifungal agents to mitigate antifungal resistance // RSC Medicinal Chem. 2023. Vol. 14. N 9. pp. 1603-1628.
7. Rani N., Sharma A., Kumar G. Imidazoles as Potential Antifungal Agents: A Review // Mini Reviews in Medicinal Chemistry. 2013. Vol. 13. N 11. pp. 1625-1655.
8. Khabnadideh S., Rexaei Z., Pakshir K. Synthesis and antifungal activity of benzimidazole, benzotriazole and aminothiazole derivatives // Res. Pharm. Sci. 2012. Vol. 7. N 2. pp. 65-72.
9. Borgers M. Mechanism of action of antifungal drugs, with special reference to the imidazole derivatives // Rev. Infect. Dis. 1980. Vol. 2. N 4. pp. 520-534.
10. Banfi E., Scialino G., Zampieri D. Antifungal and antimycobacterial activity of new imidazole and triazole derivatives. A combined experimental and computational approach // J. Antimicrob. Chemother. 2006. Vol. 58. N 1. pp. 76-84.
11. Altindag F., Saglik B., Cevik U. Novel imidazole derivatives as antifungal agents: Synthesis, biological evaluation, ADME prediction and molecular docking studies // Phosphor, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2019. Vol. 194. N 9. pp. 887-894.
12. Badura A., Kryszynski J., Nowaczyk A. Application of artificial neural networks to the prediction of antifungal activity of imidazole derivatives against *Candida albicans* // Chemometric and Intelligent Laboratory Systems. 2022. Vol. 222. N 3. pp. 104501-104507.
13. Pratima A., Ghodke M., Kalam F. CAN catalyzed one-pot synthesis and docking study of some novel substituted imidazole coupled 1,2,4-triazole-5-carboxylic acids as antifungal agents // Chinese Chemical Letters. 2015. Vol. 26. N 1. pp. 108-112.
14. Ozkay Y., Osmaniye D., Levent S. Novel Imidazole Derivatives as Antifungal Agents: Synthesis, Biological Evaluation, ADME Prediction and Molecular Docking Studies // Proceedings. 2017. Vol. 1. N 6. pp. 663-667.
15. Galczynska K., Clepluch K., Madej L. Selective cytotoxicity and antifungal properties of copper(II) and cobalt(II) complexes with imidazole-4-acetate anion or 1-allylimidazole // Scientific Reports. 2019. Vol. 9. pp. 9777-9779.

Информация об авторах

В.Г. Бабаева – старший научный сотрудник лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» ИНХП Министерства науки и образования Азербайджана;

Д.Б. Агамалиева – кандидат химических наук, зав. лабораторией «Ингибиторы коррозии и консервационные материалы» ИНХП Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about authors

V.H. Babayeva – senior researcher of laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan;

D.B. Agamaliyeva – candidate of chemical sciences, head of laboratory «Corrosion inhibitor and conservation liquids» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan.

УДК 547.541.3

Эмин Ильгар оглу Азизбейли¹, Саида Фуад гызы Ахмедбекова²

*^{1,2}Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Эмин Ильгар оглу Азизбейли,
emin_a@gmail.com*

ПРИМЕНЕНИЕ ЭКСТРАГЕНТОВ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ЦИНКА

Аннотация. Для качественного и количественного определения цинка в различных промышленных и фармацевтических объектах одним из наиболее часто применяемых аналитических методов является спектрофотометрия. Подбор оптимального экстрагента и образование окрашенных комплексов составляет основу спектрофотометрического определения. В этой работе рассмотрены основные методы спектрофотометрического анализа и наиболее оптимальные экстрагенты для определения цинка в образцах.

Ключевые слова: спектрофотометрия, цинк, экстрагент, предел обнаружения, аналитическая химия, чувствительность по Сенделлу

Emin Ilqar Azizbeyli¹, Saida F. Akhmedbekova²

*^{1,2}Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Emin Ilqar Azizbeyli,
emin_a@gmail.com*

APPLICATION OF EXTRAGENTS IN SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ZINC

Abstract. For the qualitative and quantitative determination of zinc in various industrial and pharmaceutical objects, one of the most commonly used analytical methods is spectrophotometry. The selection of the optimal extractant and the formation of colored complexes forms the basis of spectrophotometric determination. This work discusses the main methods of spectrophotometric analysis and the most optimal extractants for determining zinc in samples.

Key words: spectrophotometry, zinc, extractant, detection limit, analytical chemistry, Sandell sensitivity

Цинк является одним из важнейших химических элементов и для его качественного и количественного определения в различных промышленных и фармацевтических образцах используются различные методы анализа. Наиболее часто используемым методом для этой цели является спектрофотометрический анализ. В этой работе нами рассмотрены наиболее оптимальные методики определения цинка в образцах и часто используемые экстрагенты для образования окрашенных комплексов при определении цинка. Так, в работе [1] был использован спектрофотометрический метод количественного определения цинка в пищевой добавке. Цинк образует тройной комплекс с ксиленоловым оранжевым и хлоридом цетилпиридиния в ацетатном буфере при pH = 5,5. Комплекс имеет максимум поглощения при 560 нм. Линейность (диапазон 0,5–1,5 мкг/мл, коэффициент корреляции калибровочной кривой 0,9998), прецизионность (коэффициент вариации повторяемости и коэффициент вариации воспроизводимости составляли 1,57% и 1,77% соответственно) и достоверность (доверительный интервал среднего извлечения составило 98,29–100,55%), данный метод соответствует современным фармакопейным требованиям. Результаты, полученные

спектрофотометрическим методом, статистически сравнивали с результатами, полученными атомно-абсорбционной спектрометрией, и было обнаружено хорошее согласие. Метод может быть широко применен для контроля качества твердых лекарственных форм, содержащих цинк.

Сообщается [2], что в последние годы метод выделения точки помутнения становится все более популярным для отделения и предварительного концентрирования следов металлов. При нагревании до определенной температуры экстракция при температуре помутнения использует свойство неионогенных поверхностно-активных веществ в водных растворах образовывать мицеллы и становиться мутными (так называемая температура помутнения). Для химиков-аналитиков разработка простой и селективной технологии разделения и определения металлов и лекарственных препаратов является важнейшей задачей. Поэтому была разработана чувствительная, точная и зеленая процедура экстракции точки помутнения (СРЕ) для микроопределения катионов металлов, таких как цинк (II) и кадмий (II), в образцах пищевых продуктов. В качестве экстрагентов использовали Тритон X-114 и 1-(4-(Фенилдиазенил)фенил)азонафталин-2-ол (Судан III). Судан III образует ионно-парный комплекс ассоциации с ионами металлов при $\text{pH} = 9$. При наличии в водном растворе 5 ppm цинка (II) или 4 ppm кадмия (II) должна достигаться максимальная эффективность экстракции. Чтобы количественно создать температуру точки помутнения (СРТ), экстракционные приложения в этом подходе требовали нагревания при 85°C в течение 20 минут. В этой работе было изучено влияние различных поверхностно-активных веществ, pH, стехиометрии и различных органических реагентов на интерференцию, а также на спектрофотометрическое определение. Диапазоны линейности цинка (II) и кадмия (II) составляли 0,25–700 и 0,25–400 ppm соответственно. Результаты показывают низкие пределы обнаружения 0,035 и 0,042 ppm для цинка (II) и кадмия (II) соответственно. Также пределы количественного определения цинка (II) и кадмия (II) составляют 0,116 и 0,140 ppm соответственно.

Описаны методики определения цинка(II) количественным вытеснением диэтилдитиокарбамата (ДДТК) из его комплекса с медью(II) и измерена оптическая плотность при 435 нм после обратной экстракции $\text{Cu(ДДТК)}_2 \text{CHCl}_3$. Достигнута воспроизводимость в пределах 2%, пределы обнаружения 0,25 ppm Zn(II), диапазон линейной калибровки до 18 ppm. В присутствии подходящего маскирующего агента (0,1 М ЭДТА, NH_4SCN) была достигнута очень хорошая селективность. Метод был успешно применен к пищевым питательным веществам, фармацевтическим препаратам, удобрениям и биологическим образцам.

Описана спектрофотометрическая методика одновременного определения цинка(II) и меди(II) в смеси с использованием диэтилдитиокарбамата (ДДТК) в качестве лиганда [4]. Комплексы, образовавшиеся с DDTС, экстрагировали $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ и измеряли поглощение при 435 нм, что эквивалентно Cu(II) в образце, только поскольку Zn(DDTC)_2 не обладает поглощением. Измерение цинка основано на количественном вытеснении цинка из Zn(DDTC)_2 на Cu(II) с добавлением в экстракт избытка меди(II). Поглощение измеряют еще раз, если дополнительное поглощение эквивалентно цинку. Молярное поглощение и чувствительность Сандалла на этой длине волны составляют $2,86 \times 10^5$ моль/л см и $3,076$ нг/см² соответственно. Была достигнута воспроизводимость в 4% и пределы обнаружения 0,29 мкг/мл. Диапазон линейной калибровки составлял 0,2-14 мкг/мл для цинка и 0,2-12 мкг/мл для меди с коэффициентом регрессии (r^2) 0,998 для каждого. В присутствии подходящего маскирующего агента (ЭДТА) была достигнута очень хорошая селективность. Метод был распространен на определение цинка и меди в ряде проб окружающей среды, воды и почвы, биологических, фармацевтических пробах, образцах удобрений и пищевых продуктов.

В работе [5] описана методика определения цинка в плазме, эритроцитах и моче с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра (Perkin-Elmer Model 303). Значения, полученные этим методом, были сопоставимы со значениями, полученными

методом дитизона. Считается, что метод атомной абсорбции намного проще и требует меньше времени. С помощью этого метода измеряли уровни цинка в плазме, эритроцитах и моче у здоровых людей и у пациентов с циррозом печени. У пациентов с циррозом печени содержание цинка в плазме и эритроцитах было снижено, а экскреция цинка с мочой увеличена, что подтверждает сообщения более ранних исследователей, которые использовали метод дитизона для определения цинка.

Для повышения аналитической эффективности спектрофотометрического обнаружения цинка (Zn(II)) в пробах воды, пищевых продуктов, табака и фармацевтических препаратов в работе были использованы метод экстракции температуры помутнения (ЦПЭ) и новый хромогенный реагент [6]. Предлагаемая методика основана на измерении оптической плотности комплекса Zn(II) с 2-амино-4-(4-нитрофенил)диазенил)пиридин-3-олом (ANPDP) при pH 9,0 в Тритоне X-114 при максимуме 595 и максимум 605 нм для методов без и с СРЕ. Исследование и оптимизация проводились по ключевым переменным, определяющим эффективность СРЕ. Для методик без ХПЭ и с ХПЭ соответственно калибровочный график в идеальных условиях был линейным в диапазонах 10-140 мкг/мл и 0,01-0,8 мкг/мл, при $R^2 = 0,9989$ и $0,9997$ соответственно. Для методов без СРЕ и с СРЕ пределы обнаружения составляли 3,0 мкг/мл и 0,003 мкг/мл с коэффициентом концентрирования 50 соответственно. Что касается точности, относительное стандартное отклонение (RSD%) составляет 4,0%. Изучены взаимодействия различных катионов и анионов. Предложенный метод СРЕ был успешно использован для оценки Zn(II) в различных образцах, включая воду, продукты питания, табак и фармацевтические препараты.

3-меркапто-5-(3,4-дигидроксифенилазо-1')-1,2,4-триазол (МЕТРИАП), 3-меркапто-5-(2,4-дигидрокси-3-карбоксофенилазо-1)-1, 2,4-триазол (МЕТРИАРЕЗ-гамма) и 2-меркапто-5-(2,4-дигидрокси-5-карбоксофенилазол-)-1,3,4-тиадиазол (МЕТИДАРЕС-бета), реагенты, синтезированные в отделе Химии Медицинского университета в Люблине были использованы для определения Fe(II) и Zn(II) в фармацевтических поливитаминных препаратах Матерна, Центрум, Н-Пантотен, содержащих другие микроэлементы. Zn(II) с МЕТРИАРЕС-гамма при pH=7,35 и Fe(II) с МЕТРИАП и МЕТИДАРЕС-бета при pH=10,30 или 7,40 представляют собой растворимые в H₂O красочные хелатные соединения при мольном соотношении 1:2 и 1:3, соответственно. Константа объемной устойчивости комплексов Fe(II) и Zn(II) равна $\log K(\text{METRIAP-Fe(II)}) = 16,46$; $\log K(\text{METRIAREZ-бета-Fe(II)}) = 14,253$; $\log K(\text{METRIAREZ-gammaZn(II)}) = 11,47$. Растворы Fe(III) и Zn(II) получали влажной минерализацией препаратов Матерна, Центрум и Н-Пантотен с добавлением концентрированной H₂SO₄ и 30% H₂O₂. Спектрофотометрическое определение проводили в среде водно-метанольного раствора. Статистически оцененные результаты сравнивали с результатами определения методом ААС (атомно-абсорбционной спектрофотометрии). Достоинствами метода определения Fe(II) и Zn(II) являются точность $RSD = 0,23\%-2,09\%$ и повторяемость, а также возможность определения Fe(II) без необходимости маскировки или разделения других микроэлементов.

В работе [8] описан новый спектрофотометрический метод определения Fe(II) и Zn(II) в составе поливитаминного мягкого геля. Метод основан на образовании окрашенных комплексов Fe(II) и Zn(II) с 2,2'-бипиридиллом и дитизоном соответственно. Fe(II) образует хромоген темно-красного цвета с 2,2'-бипиридиллом, имеющим максимальное поглощение при 510 нм, и комплексы Zn(II) с дитизоном, образуя вишнево-красный цвет с максимальным поглощением при 525 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне 10 – 35 мкг/мл для Fe(II) и 2 – 12 мкг/мл для Zn(II). Пределы обнаружения составили 1,85 мкг/мл и 0,11 мкг/мл для Fe(II) и Zn(II) соответственно. Значения RSD во всех случаях составляли менее 2,0%. Никакого вмешательства со стороны обычных фармацевтических адъювантов не наблюдалось, и как Fe(II), так и Zn(II) были успешно определены в их лекарственной форме.

Разработана методика определения цинка в шинах (как источника экотоксикантов атмосферного воздуха) методом атомной абсорбции с предварительной микроволновой обработкой как продукта износа автомобилей Санкт-Петербурга [9]. В статье автор приводит

разные способы отбора проб для тестирования. Одна из проб резины отбиралась с одного участка размером не более 5x5 см на одной шине (первый вариант отбора проб), вторая проба отбиралась кумулятивно со всех сторон шины по ее окружности (второй вариант отбора проб). Были проведены испытания отобранных образцов, что позволило сделать выводы об оптимальном методе отбора проб. Проведен сравнительный анализ результатов испытаний образцов, взятых разными методами с поверхности автомобильных шин. На основании сравнительного анализа были сделаны выводы об однородности состава шин. Представлены различные физико-химические методы подготовки проб для определения тяжелых металлов. В ходе работы автором подобраны оптимальные условия пробоподготовки к исследованию, позволяющие получить максимально возможное извлечение аналита на этапе пробоподготовки. Атомно-абсорбционным методом определено содержание цинка в образцах автомобильных шин. На основании полученных результатов были сделаны выводы об оптимальных методах отбора проб и их подготовки, а также оптимизированы условия испытаний проб.

Метод среднего центрирования кинетических профилей отношений использовали для одновременного определения бинарных смесей Ni(II) и Zn(II) в пробах воды без предварительного разделения [10]. Метод основан на различии скорости реакции Ni(II) и Zn(II) с ксиленоловым оранжевым при pH 5,3. Метод позволяет быстро и точно определять Ni(II) и Zn(II). Рассчитаны аналитические характеристики методов одновременного определения бинарных смесей Ni(II) и Zn(II). Линейный диапазон составлял 0,025-2,400 мкг/мл и 0,025-2,20 мкг/мл для Zn(II) и Ni(II) соответственно. Изучены интерференционные эффекты обычных анионов и катионов, метод успешно применен для одновременного определения Zn(II) и Ni(II) в пробах воды.

Разработан простой, быстрый и чувствительный спектрофотометрический метод определения Zn(II) с использованием в качестве аналитического реагента 2-бензоилпиридинтиосемикарбазона (БПТ) [11]. Ион металла в водной среде образует комплекс желтого цвета с ВРТ при pH 6,0, демонстрируя максимальное поглощение при 430 нм. При 430 нм сам реагент не проявляет значительного поглощения. Поэтому аналитические исследования были дополнительно проведены при длине волны 430 нм. Закон Бера соблюдался в диапазоне 0,26-2,61 мкг/мл Zn (II). Молярная поглощающая способность и чувствительность Сандалла метода составляли $1,8 \times 10^4$ л/моль см и 0,0035 мкг/см² соответственно. Достигнут предел обнаружения метода 0,064 мкг/мл. Путем повторных определений различных концентраций было рассчитано, что процент относительного стандартного отклонения составляет менее 3%. Состав комплекса Zn(II) с БПТ изучали методом непрерывной вариации Джоба и методом мольных соотношений. Его успешно применяют для определения цинка (II), когда он присутствует отдельно или в присутствии различных ионов. Предложенные методы были применены для определения Zn(II) в реальных образцах, таких как фармацевтические и биологические образцы. Для определения цинка для оценки точности разработанного метода были протестированы различные сертифицированные эталонные материалы (NIST 1573, NBS 1572 и NIST SRM 8435). Результаты предложенного метода согласуются с данными пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Гетероциклическое соединение диамино и дигидроксипирамидин было смешано и предложено в качестве хелатирующего агента для обеспечения последующего содержания цинка [12]. Цинк(II) образует комплекс цвета желтого манго с ДАДФ (диаминодигидроксипиримидином) в стехиометрическом соотношении 1:3 при pH-6 в кислой коррозионной среде и подушке деривации натрий-уксусной кислоты в присутствии пиридинхлорида. Наибольшее поглощение наблюдается при длине волны 480 нм. Закон Бера соблюдается в диапазоне 1-6 мкг. Молярная поглощающая способность (ϵ) и чувствительность Сэнделла комплекса составляют $0,1484 \times 10^4$ л/моль см и 0,04545 мкг/см² соответственно. Метод успешно применен для количественного определения Zn(II) в фармацевтических поливитаминных препаратах в присутствии других микроэлементов.

Оцененные статистические данные показывают чувствительность и точность этого метода по сравнению с другими описанными методами.

Для быстрого исследования Zn(II) с использованием 2-гидрокси-5-(2-гидрокси-нафталин-1-ил)дiazенила бензойной кислоты, в этом исследовании предлагается особый новый спектрофотометрический метод [13]. Взаимодействие азореагента с Zn(II) происходит мгновенно при pH 7, раствор стабилен более 24 ч. Этот метод позволяет поддерживать уровень цинка в пределах 1–18 частей на миллион при молярном поглощении $1,516 \times 10^4$ л/моль см. Предлагаемый метод для оценки цинка широко применяется во многих фармацевтических препаратах. Ошибка детерминации не превышает 4%.

Качество сточных вод пищевых продуктов в точках отбора проб ресторана было собрано в пределах города Биласпур, штат Чхаттисгарх, Индия, путем определения некоторых физико-химических параметров проб воды с использованием стандартных аналитических методов. Результаты физико-химических параметров (pH, температура, мутность, проводимость, щелочность, общее количество растворенных твердых веществ, общее количество взвешенных веществ, общее количество твердых веществ, щелочность и растворенный кислород) выявили высокие колебания концентраций физико-химических параметров. Поэтому крайне важно, чтобы водные источники регулярно контролировались и подвергались дальнейшей очистке, чтобы снизить концентрации немногих выявленных индикаторов загрязнения, которые могут представлять некоторую опасность для здоровья людей, живущих в этой местности. Целью настоящей работы является разработка более простого прямого УФ-спектрофотометрического метода определения следов цинка дитизоном в присутствии недорогих анионных мицелл, таких как додецилсульфат натрия (ДСН), в водных растворах [14].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Liviu Rus L., Juncan A., Craciun V.I. Determination of Zn²⁺ in Solid Pharmaceutical Dosage Forms by Means of Spectrophotometry in Micellar Media: Method Validation // *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12. N 9. pp. 4476-4481.
2. Wannas F., Azooz E., Ridha R. Separation and Micro Determination of Zinc(II) and Cadmium(II) in Food Samples Using Cloud Point Extraction method // *Iraqi Journal of Science.* 2023. Vol. 64. N 3. pp. 1049-1061.
3. Uddin M. Spectrophotometric determination of Zn(II) by quantitative displacement with copper(II) from diethyldithiocarbamate (DDTC) complex // 34-th Bangladesh Chemical Conference. 2011. Dhaka University. pp. 13-15.
4. Uddin M.N., Salam A., Hossain M.A. Spectrophotometric measurement of Cu(DDTC)₂ for the simultaneous determination of zinc and copper // *Chemosphere.* 2013. Vol. 90. N 2. pp. 366-373.
5. Prasad A.S., Oberleas D., Halsted J.A. Determination of zinc in biological fluids by atomic absorption spectrophotometry in normal and cirrhotic subjects // *J. Lab. Clin. Med.* 1965. Vol. 66. N 3. pp. 508-516.
6. Moustafa A., El-Sayed H., Amin A. Efficiency Enhancement of the Spectrophotometric Estimation of Zinc in Water, Food, Tobacco and Pharmaceutical Preparations Samples Utilizing Cloud Point Extraction // *Egyptian Journal of Chemistry.* 2023. Vol. 66. N 7. pp. 553-562.
7. Zareba S., Pomykalski A., Maizec Z. Spectrophotometric determination of Fe(II) and Zn(II) in the pharmaceutical multivitamin preparations with microelements // *Acta Pol. Pharm.* 2004. Vol. 61. N 3. pp. 175-179.
8. Mehta P., Patel R. Spectrophotometric method for determination of Fe (II) and Zn (II) in multivitamin soft gel capsule // *Biopharma Chemicals.* 2012. N 3. Pp. 345-349.
9. Fedoseenko A.A. Determination of zinc by atomic absorption in automobile tire rubber as a source of ecotoxicants in atmospheric air // *IOP Conference Series and Environmental Science.* 2021. Vol. 937. pp. 22045-22048.

10. Madrakian T., Moein R., Bahram M. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Zinc and Nickel in Water Samples by Mean Centering of Ratio Kinetic Profiles // Journal of Chinese Chemical Society. 2008. Vol. 55. N 4. pp. 788-793
11. Reddy D., Vasudeva R., Hussain R. Simple and sensitive spectrophotometric determination of Zn (II) in biological and pharmaceutical samples with 2-Benzoylpyridine thiosemicarbazone(BPT) // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2011. Vol. 3. N 3. pp. 205-213
12. Sree Vani D., Sarasubudhi K., Ashok Rao K. Spectrophotometric Determination of Zn(II) in Pharmaceuticals Using (Di Amino di Hydroxy Pyrimidine) as Complexing Agent // Journal of Advances and Scholarly Researches in Allied Education. 2018. Vol. 15. N 11. Pp. 429-434.
13. Alabidi M., Farhan A.M., Al-Rufae M.A. Spectrophotometric Determination of Zn(II) in Pharmaceutical Formulation Using a New Azo Reagent as Derivative of 2-Naphthol // Current Applied Science and Technology. 2021. Vol. 21. N 1. pp. 176-187.
14. Shekhar N.R., Biswas S., Sahu A. Spectrophotometric Determination of Zinc in Food Waste Water Samples in the Presence of Surfactants Using Dithizone Method // International Journal of Social Ecology and Sustainable Development. 2022. Vol. 13. N 3. Pp. 1-7

REFERENCES

1. Liviu Rus L., Juncan A., Craciun V.I. Determination of Zn²⁺ in Solid Pharmaceutical Dosage Forms by Means of Spectrophotometry in Micellar Media: Method Validation // Appl. Sci. 2022. Vol. 12. N 9. pp. 4476-4481.
2. Wannas F., Azooz E., Ridha R. Separation and Micro Determination of Zinc(II) and Cadmium(II) in Food Samples Using Cloud Point Extraction method // Iraqi Journal of Science. 2023. Vol. 64. N 3. pp. 1049-1061.
3. Uddin M. Spectrophotometric determination of Zn(II) by quantitative displacement with copper(II) from diethyldithiocarbamate (DDTC) complex // 34-th Bangladesh Chemical Conference. 2011. Dhaka University. pp. 13-15.
4. Uddin M.N., Salam A., Hossain M.A. Spectrophotometric measurement of Cu(DDTC)₂ for the simultaneous determination of zinc and copper // Chemosphere. 2013. Vol. 90. N 2. pp. 366-373.
5. Prasad A.S., Oberleas D., Halsted J.A. Determination of zinc in biological fluids by atomic absorption spectrophotometry in normal and cirrhotic subjects // J. Lab. Clin. Med. 1965. Vol. 66. N 3. pp. 508-516.
6. Moustafa A., El-Sayed H., Amin A. Efficiency Enhancement of the Spectrophotometric Estimation of Zinc in Water, Food, Tobacco and Pharmaceutical Preparations Samples Utilizing Cloud Point Extraction // Egyptian Journal of Chemistry. 2023. Vol. 66. N 7. pp. 553-562.
7. Zareba S., Pomykalski A., Maizec Z. Spectrophotometric determination of Fe(II) and Zn(II) in the pharmaceutical multivitamin preparations with microelements // Acta Pol. Pharm. 2004. Vol. 61. N 3. pp. 175-179.
8. Mehta P., Patel R. Spectrophotometric method for determination of Fe (II) and Zn (II) in multivitamin soft gel capsule // Biopharma Chemicals. 2012. N 3. pp. 345-349.
9. Fedoseenko A.A. Determination of zinc by atomic absorption in automobile tire rubber as a source of ecotoxicants in atmospheric air // IOP Conference Series and Environmental Science. 2021. Vol. 937. pp. 22045-22048.
10. Madrakian T., Moein R., Bahram M. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Zinc and Nickel in Water Samples by Mean Centering of Ratio Kinetic Profiles // Journal of Chinese Chemical Society. 2008. Vol. 55. N 4. pp. 788-793.
11. Reddy D., Vasudeva R., Hussain R. Simple and sensitive spectrophotometric determination of Zn (II) in biological and pharmaceutical samples with 2-Benzoylpyridine thiosemicarbazone(BPT) // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2011. Vol. 3. N 3. pp. 205-213.

12. Sree Vani D., Sarasubudhi K., Ashok Rao K. Spectrophotometric Determination of Zn(II) in Pharmaceuticals Using (Di Amino di Hydroxy Pyrimidine) as Complexing Agent // Journal of Advances and Scholarly Researches in Allied Education. 2018. Vol. 15. N 11. pp. 429-434.

13. Alabidi M., Farhan A.M., Al-Rufaue M.A. Spectrophotometric Determination of Zn(II) in Pharmaceutical Formulation Using a New Azo Reagent as Derivative of 2-Naphthol // Current Applied Science and Technology. 2021. Vol. 21. N 1. pp. 176-187.

14. Shekhar N.R., Biswas S., Sahu A. Spectrophotometric Determination of Zinc in Food Waste Water Samples in the Presence of Surfactants Using Dithizone Method // International Journal of Social Ecology and Sustainable Development. 2022. Vol. 13. N 3. pp. 1-7.

Информация об авторах

С.Ф. Ахмедбекова – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Спектроскопический анализ» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Э.И. Азизбейли – магистр лаборатории «Спектроскопический анализ» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

S.F. Akhmedbekova – doctor philosophy in chemical sciences, senior researcher of laboratory «Spectroscopic analysis» of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

E.I. Azizbeyli – magistr of laboratory «Spectroscopic analysis» of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Санан Самед оглу Алиев¹, Ариф Гасан оглу Гасанов², Ильгар Гаджи оглу Аюбов³, Садагат Талят гызы Алиева⁴

Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан

Автор, ответственный за переписку: Санан Самед оглу Алиев, sanaliyev26@gmail.com

НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. Никелевые катализаторы являются одними из ключевых катализаторов для проведения процессов гидрирования органических соединений. Отличаясь своей высокой эффективностью, простотой и дешевизной, катализаторы на основе никеля нашли самое широкое применение в промышленных процессах гидрирования. В этой статье рассмотрены некоторые закономерности реакции гидрирования в присутствии никель-содержащих катализаторов, показаны их основные преимущества и недостатки

Ключевые слова: гидрирование, органические субстраты, никель, катализатор, никель Ренея, гомогенные и гетерогенные катализаторы

Sanan S. Aliyev, Arif G. Gasanov, Ilgar H. Ayyubov, Sadagat T. Aliyeva

Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, Azerbaijan

Correspondent author: Sanan S. Aliyev, sanaliyev26@gmail.com

NICKEL CATALYSTS IN HYDROGENATION REACTIONS ORGANIC COMPOUNDS

Abstract. Nickel catalysts are one of the key catalysts for hydrogenation processes of organic compounds. Distinguished by their high efficiency, simplicity and low cost, nickel-based catalysts have found the widest application in industrial hydrogenation processes. This article discusses some patterns of the hydrogenation reaction in the presence of nickel-containing catalysts, showing their main advantages and disadvantages.

Keywords: hydrogenation, organic substrates, nickel, catalyst, Raney nickel, homogeneous and heterogeneous catalysts

Гидрирование представляет собой химическую реакцию между молекулярным водородом (H₂) и другим соединением или элементом, обычно в присутствии катализатора, такого как никель, палладий или платина. Этот процесс обычно используется для восстановления или насыщения органических соединений. Для того чтобы реакцию можно было использовать, необходимы катализаторы; некаталитическое гидрирование происходит только при очень высоких температурах. Гидрирование состоит из трех компонентов: ненасыщенного субстрата, водорода (или источника водорода) и, неизменно, катализатора. Реакцию проводят при различных температурах и давлениях в зависимости от субстрата и активности катализатора.

Для гидрирования очевидным источником водорода является сам газ H₂ в баллоне под давлением. В процессе гидрирования часто используется давление H₂ более 1 атмосферы, обычно подаваемое из баллонов и иногда дополненное «подкачивающими насосами». Важной характеристикой гидрирования по кратной связи является то, что

присоединение водорода происходит с помощью «син-присоединения», при этом водород поступает с наименее затрудненной стороны. Эту реакцию можно проводить с множеством различных функциональных групп (табл. 1)

Таблица 1.

Общие закономерности реакции гидрирования органических субстратов

Субстраты гидрирования	Продукты гидрирования	Теплота гидрирования (кДж/моль)
$R_2C=CR'_2$ (алкен)	$R_2CHCHR'_2$ (алкан)	от -90 до -130
$RC\equiv CR'$ (алкин)	RCH_2CH_2R' (алкан)	-300 (для полного гидрирования)
$RCH=O$ (альдегид)	RCH_2OH (первичный спирт)	от -60 до -65
R_2CO (кетон)	R_2CHON (вторичный спирт)	от -60 до -65
RCO_2R' (эфир)	$RCH_2OH + R'OH$ (два спирта)	от -25 до -105
RCO_2H (карбоновая кислота)	RCH_2OH (первичный спирт)	от -25 до -75
RNO_2 (нитро)	RNX_2 (амин)	-

Все эти реакции гидрирования находят широкое применение в промышленности.

За редким исключением, H_2 не реагирует с органическими соединениями в отсутствие металлических катализаторов. Ненасыщенный субстрат хемосорбируется на катализаторе, причем большинство участков покрыто субстратом. В гетерогенных катализаторах водород образует поверхностные гидриды, из которых водород может переноситься на хемосорбированную подложку. Платина, палладий, родий и рутений образуют высокоактивные катализаторы, работающие при более низких температурах и меньших давлениях H_2 . Катализаторы из недорогих металлов, особенно на основе никеля (такие как никель Ренея и никель Урусибара), также были разработаны в качестве экономичных альтернатив, но они часто работают медленнее или требуют более высоких температур. Компромиссом является активность (скорость реакции) по сравнению со стоимостью катализатора и стоимостью аппарата, необходимого для использования высокого давления. При этом гидрирование, катализируемое никелем Ренея, требует высоких давлений.

Таким образом, более доступным и экономически целесообразным является применение никелевых катализаторов для гидрирования различных органических субстратов. В этой работе нами рассмотрены реакции гидрирования различных типов органических соединений, протекающие в присутствии никелевых катализаторов.

Так, в работе [1] сообщается, что ряд композитов, содержащих наночастицы NiO (от 1 до 10 мас.% на Ni), нанесенные на древесный уголь НОРИТ, получен разложением комплекса $NiO \ Ni(cod)_2$ ($cod = \text{цис, цис-1,5-циклооктадиен}$). Содержание Ni в композитах устанавливали путем загрузки соответствующих количеств прекурсора $Ni(cod)_2$. Каталитическая активность композитов была связана с генерацией активных центров *in situ* за счет восстановления NiO , поэтому композиты можно было хранить на воздухе без потери каталитических свойств. Композиты анализировались методами порошковой рентгенографии, ПЭМ, РФЭС и адсорбции. Гидрирование хинолина использовали в качестве эталонной реакции для изучения влияния температуры, $P(H_2)$, загрузки катализатора на выход продукта и для выбора композита, обладающего наиболее высокими характеристиками. Установлено, что наиболее оптимальной является загрузка 3%

Ni. Этот композит использован в качестве эффективного катализатора гидрирования соединений с этиленовой и ацетиленовой связью, нитро- и кето-группами, а также ряда замещенных хинолинов и аналогов. Исследованные композиты могут быть предложены в качестве устойчивых на воздухе и эффективных катализаторов гидрирования широкого круга органических соединений.

Показано [2], что ненасыщенные углеводороды гидрируются с использованием катализатора, содержащего никель на носителе из фосфата кальция. Катализатор можно использовать в сочетании с промотором, выбранным из бария или урана. В этом процессе можно гидрировать ароматические соединения, такие как бензол. Каталитическая активность описанного катализатора достаточно велика, чтобы обеспечить возможность гидрирования в относительно мягких условиях, включая жидкофазное гидрирование ароматических соединений, что продлевает активный срок службы катализатора.

Исследовано электрокаталитическое гидрирование фенантрена, антрацена и нафталина при постоянном токе на никелевых электродах Ренея в смешанной водно-органической среде [3]. Влияние различных параметров на эффективность процесса определяется выходом по току (мерой конкуренции между гидрированием и выделением водорода, единственными двумя электрохимическими процессами), степенью гидрирования (выходом октагидропроизводных). Скорость конверсии изучали с фенантrenom. Лучшими условиями были этиленгликоль или пропиленгликоль в качестве соразтворителя, содержащий от 1,5 до 5% воды, нейтральная или слабокислая среда, содержащая борную кислоту (0,1 М) в качестве буфера (начальный рН 2,6, конечный рН 6,0–6,2), натрий. хлорид или хлорид тетрабутиламмония в качестве фонового электролита, температура 80°C и плотность тока от 42 до 84 мА/см². Наиболее активные электроды (состоящие из частиц Ni Ренея, диспергированных в никелевой матрице и окруженных слоем пористого никеля) были получены выщелачиванием дисперсных частиц сплава при 75°C в течение 7 ч в 30%-ном водном растворе гидроксида натрия. Электрогидрирование остановилось на производных с одним ароматическим кольцом: октагидрофенантренах, октагидроантраценах и тетралине. В небуферной среде тетрагидрофенантрен можно получить с селективностью 80% и выше.

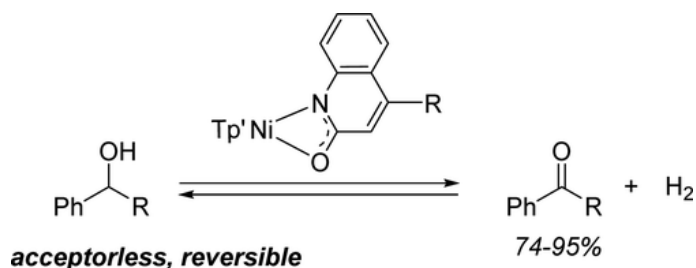
Следует отметить, что никель Ренея (скелетный никель) представляет собой твердый микрокристаллический пористый никелевый катализатор, используемый во многих химико-технологических процессах; способ его приготовления предложил в 1926 году американский инженер Мюррей Реней. Никель Ренея представляет собой серый высокодисперсный порошок (размер частиц обычно 400—800 нм), содержащий, помимо никеля, некоторое количество алюминия (до 15 масс.%) и насыщенный водородом (до 33 ат.%). Частицы порошка имеют большое количество пор, вследствие чего удельная поверхность составляет около 100 м²/г. Никель Ренея пирофорен, то есть самовоспламеняется на воздухе при комнатной температуре, поэтому его хранят под слоем воды, спирта либо бензина. Никель Ренея каталитически значительно менее активен, чем металлы платиновой группы, но значительно дешевле последних. Его получают сплавлением при 1200°C никеля с алюминием (20-50 % Ni; иногда в сплав добавляются незначительные количества цинка или хрома), после чего размолотый сплав для удаления алюминия обрабатывают горячим раствором гидроксида натрия с концентрацией 10-35 %; остаток промывают водой в атмосфере водорода.

Исследования по гидрированию некоторых сероорганических соединений на катализаторе Ni-Mo/Al₂O₃ в условиях сероочистки природного газа проведены в работе [4]. Обсуждены технологические проблемы сероочистки природного газа на предприятиях по производству синтез-газов и результаты исследований активности модели Ni-Mo/Al₂O₃. Показано, что скорость гидрирования на катализаторе Ni-Mo/Al₂O₃ для данного соединения серы возрастает в ряду: CS₂(CH₃)₂S > C₄H₁₀S > C₂H₆S₂C₄H₄S.

Мелкодисперсный никель является одним из основных гетерогенных катализаторов жидкофазного гидрирования нитро- и алкиновых фрагментов. Однако он представляет собой серьезную угрозу безопасности из-за своего пирофорного характера и может вызывать

проблемы отравления, которые можно преодолеть за счет использования альтернативных никельсодержащих фаз [5]. В этой работе авторы исследовали кристаллические наночастицы карбида никеля (НЧ) в качестве катализатора в коллоидной суспензии для реакций гидрирования в атмосфере H₂ (7 бар) и ниже 100°C. Катализатор Ni₃C был приготовлен термическим разложением Ni(acac)₂ при 250°C в смеси олеиламина и 1-октадецена и охарактеризован методами рентгенофазового анализа (РФА) на порошке, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). и рентгеновской абсорбционной спектроскопией (ХАС). Полярные растворители оказались сравнительно более благоприятными, чем менее полярные, для гидрирования двух модельных субстратов: нитробензола и фенилацетилена. Кроме того, присутствие воды в смеси растворителей в наибольшей степени благоприятствовало выходу гидрирования. Учитывая известную метастабильность Ni₃C при повышенных температурах (>300°C), TEM, XRD, XAS и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS) были использованы для проверки структурной целостности фазы Ni₃C и эволюции поверхности наночастиц при катализе. Кроме того, авторы подтвердили, что наночастицы являются активными каталитическими видами, а не выщелоченными. Наконец, авторы расширили сферу применения до различных альдегидов, кетонов, сложных эфиров, нитрилов и ненасыщенных углеводородов.

Показано [6], что гомогенный комплекс никеля (II), нанесенный на трис(3,5-диметилпиразолил)боратный лиганд и 2-гидроксихинолиновый вспомогательный лиганд, катализирует как безакцепторное дегидрирование спиртов, так и гидрирование карбонильных соединений в мягких условиях. Продукты каталитических реакций были выделены с хорошими выходами. Механистическое исследование подчеркивает решающую роль 2-гидроксихинолинового лиганда в катализе и выступает против ступенчатого пути дегидрирования.



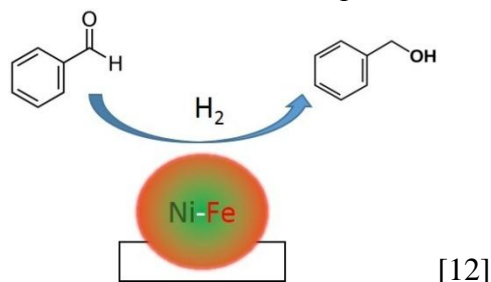
Применение никелевых катализаторов в реакциях гидрирования также рассматривалось в работах [7-9].

Стабильность наночастиц металлов в условиях реакции имеет решающее значение во многих каталитических процессах. Катализаторы на основе никеля часто сталкиваются с сильным ростом частиц в присутствии монооксида углерода из-за образования и миграции карбонила никеля [10]. В данном исследовании авторы показали, что температура восстановления оксида никеля, нанесенного на ниобий (Nb₂O₅), влияет на стабильность полученного никелевого катализатора при последующем гидрировании оксида углерода. Низкие температуры восстановления привели к высокой начальной нормализованной по никелю активности по отношению к длинноцепочечным углеводородам (C₅+), но быстрой дезактивации на протяжении всего эксперимента. Высокие температуры восстановления привели к смещению распределения продуктов в сторону более коротких углеводородов и снижению начальной нормализованной по никелю активности, при этом в первые часы эксперимента наблюдалось увеличение частоты оборотов и нормализованной по никелю активности, что в конечном итоге привело к стабильным каталитическим характеристикам. Электронно-микроскопический анализ выявил обширный рост частиц после катализа, когда катализатор восстанавливался при низких температурах, и никаких существенных изменений размера частиц при восстановлении при высоких температурах. С помощью ИК-Фурье-спектроскопии in-situ субкарбонильные формы никеля, являющиеся предшественниками летучего тетракарбонила никеля, были обнаружены на Ni/Nb₂O₅ после

низкотемпературного восстановления и воздействия CO, но не после высокотемпературного восстановления. Следовательно, рост частиц объясняется образованием и диффузией карбонила никеля и последующим оствальдовским созреванием, что приводит к увеличению размеров частиц никеля с сопутствующим снижением никель-нормализованной активности. Стабильность восстановленного при высокой температуре катализатора связана с образованием субоксидов ниобия и частичным покрытием ими частиц никеля, ограничивая образование карбонила никеля и замедляя рост частиц.

В патенте [11] описан катализатор из никеля, диоксида кремния, оксида алюминия и магния, в котором атомное соотношение никеля к кремнию (Ni/Si) составляет от 2 до 30, атомное соотношение никеля к алюминию (Ni/Al) составляет от 9 до 40 и атомное соотношение никеля и магния (Ni/Mg) составляет 5-75. Показан способ приготовления такого катализатора и возможность его применения в процессах гидрирования ненасыщенных органических соединений.

Сообщается [12], что металлический никель эффективно катализирует реакции гидрирования, но один из его основных недостатков заключается в отсутствии селективности, связанной с побочными реакциями гидрогенолиза и чрезмерного гидрирования. Более селективное гидрирование можно получить при введении второго металла в сочетании с Ni. Fe – интересный выбор, поскольку это дешевый и распространенный металл. Целью данного обзора является обсуждение преимуществ и ограничений, связанных с процедурами получения наночастиц Ni-Fe на биметаллическом носителе, а также анализ преимуществ, которые можно получить, заменяя монометаллические системы Ni монометаллическими системами для каталитического гидрирования органических молекул катализаторами на носителе Ni-Fe. Конкретные составы, такие как Ni₇₅Fe₂₅, выделены из-за их высокой активности или селективности, а также обобщены различные гипотезы, лежащие в основе роли Fe.



Авиационный сектор стал значительным рынком для биотоплива, поскольку оно происходит из возобновляемых источников и обладает характеристиками, которые помогают снизить загрязнение [13]. Производство углеводов из растительных масел и их производных для использования в дизельном топливе и авиационном керосине является возможным альтернативным путем сокращения использования ископаемого топлива. Учитывая это, целью данной статьи является разработка никелевых катализаторов на основе γ -Al₂O₃, Nb₂O₅ и цеолитов для их гидропереработки растительных масел и их производных при производстве углеводов. С соевым эфиром реакции с катализатором Ni/Al₂O₃ и Ni/Nb₂O₅ показали селективность 41,2 и 16,5% соответственно при температуре 300°C и времени реакции 7 ч. В тех же условиях реакции гидрообработки соевого эфира с использованием цеолитов Ni/Beta и Ni/HY способствовали более высокой конверсии (от 80 до 99%), чем оксидные катализаторы, и селективности от 30 до 70% для Ni/Beta и Ni/HY. соответственно. Кроме того, цеолитовые катализаторы показали высокую конверсию при более высокой температуре (340°C) и времени (9 ч), достигая 100% конверсии и селективности по углеводам 76,8 и 61,9% для цеолита Бета и HY соответственно. Замена сырья на жирные кислоты позволила заметить, что цеолитные катализаторы показали высокую селективность, достигающую 100%. Учитывая отличные характеристики катализаторов в реакциях гидропереработки, их можно рассматривать как перспективный альтернативный путь, поскольку они позволяют снизить производство за счет применения в

качестве катализатора переходного металла вместо благородных металлов, используемых в промышленности.

Значительное внимание было обращено на настройку геометрической и электронной структуры межфазных катализаторов посредством модуляции сильных взаимодействий металл-носитель (SMSI) [14]. В этой работе авторы сообщают о создании серии катализаторов $\text{TiO}_2\text{-x/Ni}$, в которых неупорядоченные слои $\text{TiO}_2\text{-x}$, иммобилизованные на поверхности наночастиц Ni (~20 нм), успешно создаются с помощью SMSI-эффекта. Оптимальный катализатор $\text{TiO}_2\text{-x/Ni}$ показывает конверсию CO ~ 19,8% в процессе синтеза Фишера-Тропша (FTS) при атмосферном давлении и температуре 220°C. Что еще более важно, ~64,6% продукта составляют парафины C₂+, что резко контрастирует с результатом, полученным при использовании обычного никелевого катализатора, основным продуктом которого является метан. Комбинированное исследование современной электронной микроскопии, многочисленные спектроскопические характеристики in-situ и расчеты по теории функционала плотности указывают на наличие межфазных участков Niδ-/TiO₂-x, которые могут прочно связывать атом углерода, ингибировать образование метана и способствовать распространению цепи C-C. приводят к образованию углеводорода C₂+ на поверхности Ni.

Прямое преобразование целлюлозы в сахарные спирты (конверсия в одном реакторе) на нанесенных никелевых катализаторах представляет собой привлекательный химический путь повышения ценности биомассы, позволяющий использовать субкритическую воду на стадии гидролиза [15]. Эффективность этого процесса в значительной степени обусловлена способностью гидрирования катализатора, определяемой конструктивными параметрами, такими как загрузка активной фазы и размер частиц. В этой работе были изложены механистические идеи конструкции катализатора для обеспечения превосходной активности с использованием гидролитического гидрирования целлобиозы в качестве модельной реакции. Вариации технологии пропитки (осаждение в основные среды, пропитка по влажной среде и использование подходов коллоидного осаждения) позволили создавать катализаторы на основе углеродных нановолокон в широком диапазоне размеров кристаллов Ni (5,8–20,4 нм) и загрузок (5–20,4 нм) 14 мас.%. Связь между свойствами этих катализаторов и их реакционной способностью была установлена с использованием таких методов исследования, как рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Был найден справедливый компромисс между площадью поверхности Ni (3,89 м²/г) и его стойкостью к окислению для кристаллитов промежуточного размера (~11,3 нм), загруженных при 10,7% масс., что обеспечивает гидрирование 81,2% целлобиозы до сорбита после 3-часовой реакции при 190°C и 4,0 МПа H₂ (измерено при комнатной температуре). Легкое окисление частиц Ni меньшего размера препятствовало использованию высокодисперсных катализаторов для снижения требований к содержанию металла.

Ni (15% масс.), нанесенный на оксид алюминия, кремнезем и титан (P-25, фазы анатаза и рутила), был исследован для жидкофазного гидрирования коричневого альдегида [16]. Данные XRD, TPR и XPS (сдвиги энергии связи для Ni 2p) указывают на взаимодействие металла с носителем во всех нанесенных катализаторах. Более слабая связь H₂ на Ni/TiO₂ (H₂-TPD) повышает активность. Фазы Ni/TiO₂ демонстрируют более высокую конверсию коричневого альдегида и селективность по коричному спирту по сравнению с катализаторами, нанесенными на оксид алюминия и кремнезем. Среди трех полиморфов диоксида титана максимальную активность и селективность, проявляемую Ni/TiO₂-P-25, приписывают активным кристаллитам Ni, расположенным на границе раздела фаз анатаза и рутила в матрице диоксида титана P-25 (HRTEM). Хотя кристаллиты Ni на оксиде алюминия и кремнезема имеют относительно меньший размер (по сравнению с кристаллами на трех фазах TiO₂), их активность по сравнению с кристаллами, нанесенными на фазы диоксида

титана, меньше, а это означает, что на производительность влияют другие факторы, помимо размера кристаллитов.

Фурфурол является ключевой молекулой-платформой биологического происхождения, и его гидрирование обеспечивает доступ к ряду важных химических промежуточных продуктов, которые могут выступать в качестве «быстрой» замены тем, которые получены из сырой нефти или новым альтернативам с желаемыми свойствами [17]. В этой работе сообщается о парофазном гидрировании фурфурола в фурфуриловый спирт при 180°C на стандартных импрегнированных никелевых катализаторах, которое сравнивается с той же реакцией на хромите меди. Хотя селективность немодифицированных никелевых катализаторов по отношению к фурфуриловому спирту намного ниже, чем для хромита меди, как и ожидалось, активность никелевых катализаторов в паровой фазе значительно выше, а профиль дезактивации очень похож. В случае нанесенных никелевых катализаторов возможный вклад в дезактивацию кислотных центров на носителе катализатора не учитывается на основании сходства кинетики дезактивации на Ni/SiO₂ с кинетикой, наблюдаемой для менее кислых Ni/TiO₂ и Ni/CeO₂. Порошковая рентгеновская дифракция используется для исключения спекания как основного пути дезактивации. Значительное закоксовывание катализатора (~30 мас.% за 16 ч) наблюдается при термопрограммированном окислении. Это, в сочетании с анализом экстракции растворителем и инфракрасной спектроскопией закоксованных катализаторов, указывает на дезактивацию полимерными продуктами конденсации продуктов (реагентов или) и углеводородов, таких как кокс. Эти результаты открывают путь к целенаправленной модификации никелевых катализаторов для использования в этом важном преобразовании биосырья в химические вещества.

Никелевые катализаторы для процессов гидрирования органических соединений также были предложены в работах [18,19].

Хранение жидкого органического водорода с использованием N-этилкарбазола (НЭК) в качестве носителя является весьма перспективным методом. Использование катализаторов гидрирования из драгоценных металлов ограничивает разработку промышленного уровня [20]. Для его применения необходимы эффективные и недорогие катализаторы хранения водорода. В данной работе методом пропитки синтезирован катализатор из сплава Ni-Mo, нанесенный на коммерческий активированный уголь, оптимизировано соотношение Ni-Mo и условия приготовления. Катализатор охарактеризовали методами XRD, XPS, H₂-TPR, SEM и TEM. Результаты показали, что легирование Mo может значительно способствовать каталитическому гидрированию N-этилкарбазола катализатором на основе Ni. При использовании Ni-Mo катализатора можно достичь степени гидрирования более 5,75 мас.% за 4 часа, а селективность полностью гидрированного продукта 12Н-NEC можно эффективно улучшить. Этот результат снижает стоимость катализаторов гидрирования более чем на 90% и делает возможным хранение жидкого органического водорода.

Наноразмерный никелевый катализатор приготовлен методом жидкофазного восстановления и охарактеризован методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, гранулометрического анализа и изотермами адсорбции-десорбции N₂. Результаты показали, что удельная поверхность катализатора составила 42,35 м²/г, средний размер частиц - 30,0 нм, а входная способность - 0,029 см³/г [21]. Поверхностно-активное вещество, прилипающее к поверхности катализатора, придавало ему хорошую сферичность и дисперсность, что способствовало улучшению его активности. Наноникель оказался в 2,01 раза более активным при гидрировании соевого масла первого сорта, чем никель Ренея. Когда йодное число гидрогенизированного масла составляло около 90 г I/100 г, селективность наноникелевого катализатора составляла 0,51 для изомеризации линолевой кислоты и 0,35 для изомеризации трансжирных кислот, а содержание трансжирных кислот в гидрогенизированном масле уменьшалось на 10,79%. по сравнению с гидрогенизированным никелем Ренея.

Учитывая растущую обеспокоенность по поводу устойчивости важнейших элементов на будущих биоперерабатывающих заводах, преобразование фитоэкстрагированного никеля (из загрязненных земель) в недорогой и чистый катализатор может помочь снизить спрос на первичные драгоценные металлы [22]. Используя этот «зеленый» подход, катализаторы из благородных металлов, которые требуют существенной последующей обработки, потенциально могут быть заменены природным катализатором из неблагородных металлов. Авторы сообщают о биологически связанном катализаторе из неблагородных металлов (Ni-phyto-cat, 0,1-2,5 мас.% Ni), полученном с использованием простого, одностадийного, энергоэффективного микроволнового пиролиза (250°C, 200 Вт, <10 мин). Биологически связанный Ni в растительной матрице избирательно и эффективно направляет каталитическое гидрирование коричневого альдегида (конверсия до 97% и селективность 96% при T≤120°C). Полученные результаты показывают, что наличие биоуглеродной матрицы вокруг фитоэкстрагированного Ni позволяет эффективно подавлять путь реакции сверхгидрирования и предотвращает дальнейшую диссоциацию адсорбированных молекул гидрокоричного альдегида. Простота, долговременная стабильность и удобство в обращении делают этот катализатор экономически и экологически привлекательной альтернативой катализаторам на основе никеля Ренея и драгоценных металлов.

Таким образом, из приведенного обзора следует, что никелевые катализаторы являются весьма востребованными в процессах гидрирования органических соединений вследствие их высокой эффективности, дешевизны и простоты оформления технологических исследований. В наших работах был использован катализатор Ni/Cr₂O₃ в качестве эффективного катализатора для гидрирования дициклопентадиена. Процесс проводили при температуре 100-1200С и давлении 5 атм. с целью получения тетрагидродициклопентадиена.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Subotin V.V., Ivanytsya M.O., Terebilenko A.V. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. N 4. pp. 706-714.
2. Pat. 4327234A. US. 1980. Hydrogenation process using supported nickel catalyst / Nowack J., Johnson M.
3. Robin D., Comtois M., Martel A. The electrocatalytic hydrogenation of fused poly cyclic aromatic compounds at Raney nickel electrodes: the influence of catalyst activation and electrolysis conditions // *Canadian Journal of Chemistry*. 1990. Vol. 68. N 7. pp. 1218-1227.
4. Antoniak-Jurak K., Kowalik P., Narowski R. Investigations on hydrogenation of selected organic sulfur compounds on the Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst in terms of natural gas desulfurization // *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska section A. – Chemia*, 2011. Vol. 66. N 1. pp. 106-114.
5. Andre R., Meyniel L., Carenco S. Nickel carbide (Ni₃C) nanoparticles for catalytic hydrogenation of model compounds in solvent // *Catalysis Science and Technology*. 2022. Vol. 12. N 14. pp. 4572-4583.
6. Chakraborty S., Pizsel P., Brennessel W. A Single Nickel Catalyst for the Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogenation of Carbonyl Compounds // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. N 21. C. 5203-5206.
7. Adkins H., Cramer H. The use of nickel catalyst for hydrogenation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. N 11. pp. 4349-4358.
8. Covert L., Connor R., Adkins H. The use of nickel catalyst for hydrogenation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54. N 4 pp. 1651-1663.
9. Pina G., Louis C., Keane M. Nickel particle size effects in catalytic hydrogenation and hydrodechlorination: phenolic transformations over nickel/silica // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. N 3. pp. 1924-1931.
10. Mejia H., Vogt C., Weckhuysen B.M. Stable niobia-supported nickel catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide to hydrocarbons // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 343. pp. 56-62

11. Pat. 20090182181A1. US. 2003. Nickel catalyst for hydrogenation reactions // Berben P., Rekker T.
12. Dichao Sh., Wojcieszak R., Paul S. Ni Promotion by Fe: What Benefits for Catalytic Hydrogenation? // *Catalysts*. 2019. Vol. 9. N 5. pp. 451-459.
13. Andrade L., Muchave G., Maciel S. Vegetable Oil and Derivates Hydroprocessing Using Ni as Catalyst for the Production of Hydrocarbons // *International Journal of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 11. pp. 1-15.
14. Ming X., Xuetao Q., Yao X. Boosting CO hydrogenation towards C₂+ hydrocarbons over interfacial TiO_{2-x}/Ni catalysts // *Nature Communications*. 2022. Vol. 13. pp. 6720-6727.
15. Frecha E., Remon J., Torres D. Design of highly active Ni catalysts supported on carbon nanofibers for the hydrolytic hydrogenation of cellobiose // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. pp. 321-328.
16. Prakash M., Mahalakshmy R., Krishnamurthy K. Nickel based catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde – influence of support phases // *European Chemical Bulletin*. 2017. Vol. 6. N 3. pp. 125-131.
17. MacIntosh K., Beaumont S. Nickel-Catalysed Vapour-Phase Hydrogenation of Furfural, Insights into Reactivity and Deactivation // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. pp. 15-18.
18. Sheshko T.F., Serov Y.M. Hydrogenation of Carbon Oxides on Catalysts Bearing Fe, Co, Ni, and Mn Nanoparticles // Chapter 11 in book *Hydrogenation*. 2012. 237 p.
19. Nakano Ch. Production of Hydrocarbons Using Nickel-based Catalysts // *Organic Chemistry – Current Research*. 2022. Vol. 11. N 8. pp. 290-292.
20. Wang B., Dong Q., Li P-Y., Yuan S. Alloying effect of Ni-Mo catalyst in hydrogenation of N-ethylcarbazole for hydrogen storage // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. N 2. pp. 134-139.
21. Wang L., Zhongbin L., Fang L. Preparation and Application of Nano Nickel Catalyst for Hydrogenation of Soybean Oil // *Food Science*. 2018. Vol. 39. N 2. pp. 8-13.
22. Johar P., McElroy C., RvlottE.L. Biologically Bound Nickel as a Sustainable Catalyst for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde // *Applied Catalysis B. Environmental*. 2022. Vol. 306. pp. 121105-121112.

REFERENCES

1. Subotin V.V., Ivanytsya M.O., Terebilenko A.V. Air-Stable Efficient Nickel Catalyst for Hydrogenation of Organic Compounds // *Catalysts*. 2023. Vol. 13. N 4. pp. 706-714.
2. Pat. 4327234A. US. 1980. Hydrogenation process using supported nickel catalyst / Nowack J., Johnson M.
3. Robin D., Comtois M., Martel A. The electrocatalytic hydrogenation of fused poly cyclic aromatic compounds at Raney nickel electrodes: the influence of catalyst activation and electrolysis conditions // *Canadian Journal of Chemistry*. 1990. Vol. 68. N 7. pp. 1218-1227.
4. Antoniak-Jurak K., Kowalik P., Narowski R. Investigations on hydrogenation of selected organic sulfur compounds on the Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst in terms of natural gas desulfurization // *Annales Universitatis Mariae Curie-Sklodowska section A. – Chemia*, 2011. Vol. 66. N 1. pp. 106-114.
5. Andre R., Meyniel L., Carenco S. Nickel carbide (Ni₃C) nanoparticles for catalytic hydrogenation of model compounds in solvent // *Catalysis Science and Technology*. 2022. Vol. 12. N 14. pp. 4572-4583.
6. Chakraborty S., Pizsel P., Brennessel W. A Single Nickel Catalyst for the Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols and Hydrogenation of Carbonyl Compounds // *Organometallics*. 2015. Vol. 34. N 21. C. 5203-5206.
7. Adkins H., Cramer H. The use of nickel catalyst for hydrogenation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1930. Vol. 52. N 11. pp. 4349-4358.
8. Covert L., Connor R., Adkins H. The use of nickel catalyst for hydrogenation // *J. Amer. Chem. Soc.* 1932. Vol. 54. N 4 pp. 1651-1663.

9. Pina G., Louis C., Keane M. Nickel particle size effects in catalytic hydrogenation and hydrodechlorination: phenolic transformations over nickel/silica // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2005. N 3. pp. 1924-1931.
10. Mejia H., Vogt C., Weckhuysen B.M. Stable niobia-supported nickel catalysts for the hydrogenation of carbon monoxide to hydrocarbons // *Catalysis Today*. 2020. Vol. 343. pp. 56-62
11. Pat. 20090182181A1. US. 2003. Nickel catalyst for hydrogenation reactions // Berben P., Rekker T.
12. Dichao Sh., Wojcieszak R., Paul S. Ni Promotion by Fe: What Benefits for Catalytic Hydrogenation? // *Catalysts*. 219. Vol. 9. N 5. pp. 451-459.
13. Andrade L., Muchave G., Maciel S. Vegetable Oil and Derivates Hydroprocessing Using Ni as Catalyst for the Production of Hydrocarbons // *International Journal of Chemical Engineering*. 2022. Vol. 11. pp. 1-15.
14. Ming X., Xuetao Q., Yao X. Boosting CO hydrogenation towards C₂+ hydrocarbons over interfacial TiO₂-x/Ni catalysts // *Nature Communications*. 2022. Vol. 13. pp. 6720-6727.
15. Frecha E., Remon J., Torres D. Design of highly active Ni catalysts supported on carbon nanofibers for the hydrolytic hydrogenation of cellobiose // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. pp. 321-328.
16. Prakash M., Mahalakshmy R., Krishnamurthy K. Nickel based catalysts for selective hydrogenation of cinnamaldehyde – influence of support phases // *European Chemical Bulletin*. 2017. Vol. 6. N 3. pp. 125-131.
17. MacIntosh K., Beaumont S. Nickel-Catalysed Vapour-Phase Hydrogenation of Furfural, Insights into Reactivity and Deactivation // *Topics in Catalysis*. 2020. Vol. 63. pp. 15-18.
18. Sheshko T.F., Serov Y.M. Hydrogenation of Carbon Oxides on Catalysts Bearing Fe, Co, Ni, and Mn Nanoparticles // Chapter 11 in book *Hydrogenation*. 2012. 237 p.
19. Nakano Ch. Production of Hydrocarbons Using Nickel-based Catalysts // *Organic Chemistry – Current Research*. 2022. Vol. 11. N 8. pp. 290-292.
20. Wang B., Dong Q., Li P-Y., Yuan S. Alloying effect of Ni-Mo catalyst in hydrogenation of N-ethylcarbazole for hydrogen storage // *Front. Chem.* 2022. Vol. 10. N 2. pp. 134-139.
21. Wang L., Zhongbin L., Fang L. Preparation and Application of Nano Nickel Catalyst for Hydrogenation of Soybean Oil // *Food Science*. 2018. Vol. 39. N 2. pp. 8-13.
22. Johar P., McElroy C., RvlottE.L. Biologically Bound Nickel as a Sustainable Catalyst for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde // *Applied Catalysis B. Environmental*. 2022. Vol. 306. pp. 121105-121112.

Информация об авторах

С.С. Алиев – докторант лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

А.Г. Гасанов – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

И.Г. Аюбов – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

С.Т. Алиева – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

S.S. Aliyev – doctoral student of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

A.H. Gasanov – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

I.H. Ayyubov – doctor of chemical sciences, docent of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

S.T. Aliyeva – candidate of chem. sci., senior researcher of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Нушаба Муса гызы Алиева

*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Нушаба Муса гызы Алиева,
nusabaaliyeva2007@gmail.com*

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ

Аннотация. Спроектировать и разработать экологически чистую, устойчивую и экономичную реакцию — одна из основных задач химии. Помимо традиционной потребности в эффективных и селективных каталитических реакциях, современный химический синтез направлен на разработку новых и эффективных каталитических систем с высокими показателями восстановления катализатора. Первые статьи в области нанокатализа были опубликованы еще в 1941 году о наночастицах палладия и платины в качестве катализатора, который получали восстановлением солей металлов. Вдохновленные вышеупомянутыми первоначальными открытиями наночастиц в качестве катализатора, наноструктурированные материалы привлекли химическое сообщество и теперь признаны эффективными гетерогенными катализаторами для различных органических превращений и электроаналитических процессов. Эффективность, селективность и возможность вторичной переработки нанокатализаторов зависят от их размера, формы, состава и сборки, что еще больше повышает привлекательность четко определенных наноструктурированных материалов в качестве экологически чистых и устойчивых гетерогенных катализаторов в широком спектре органических превращений, а также в электроаналитических процессах. Роль нанокатализатора в органическом синтезе и электроанализе помогает контролировать химические реакции, изменяя их форму и размер, химический состав, размерность и т. д. для улучшения кинетики реакции. В представленной работе нами рассмотрены основные направления и области применения нанокатализаторов на современном этапе.

Ключевые слова: нанокатализаторы, наноматериалы, катализ, химические реакции, наночастицы, гетерогенный и гомогенный катализ

Nushaba M. Aliyeva

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

*Correspondent author: Nushaba M. Aliyeva
nusabaaliyeva2007@gmail.com*

MAIN FIELDS OF APPLICATION OF NANOCATALYSTS

Abstract. Designing and developing an environmentally friendly, sustainable and economical reaction is one of the main tasks of chemistry. In addition to the traditional need for efficient and selective catalytic reactions, modern chemical synthesis aims to develop new and efficient catalytic systems with high catalyst recovery rates. The first articles in the field of nanocatalysis were published as early as 1941 on palladium and platinum nanoparticles as a catalyst, which was obtained by the reduction of metal salts. Inspired by the aforementioned initial discoveries of nanoparticles as a catalyst, nanostructured materials have attracted the attention of the chemical community and are now recognized as efficient heterogeneous catalysts for various organic transformations and electroanalytical processes. The efficiency, selectivity, and recyclability of nanocatalysts depend on their size, shape, composition, and assembly, which further enhances the attractiveness of well-defined nanostructured materials as environmentally friendly and stable heterogeneous catalysts in a wide range of organic transformations, as well as in

electroanalytical processes. The role of the nanocatalyst in organic synthesis and electroanalysis helps to control chemical reactions by changing their shape and size, chemical composition, dimension, etc. to improve reaction kinetics. In the presented work, we have considered the main directions and areas of application of nanocatalysts at the present stage.

Keywords: nanocatalysts, nanomaterials, catalysis, chemical reactions, nanoparticles, heterogeneous and homogeneous catalysis

Гетерогенный катализ представляет собой одно из старейших коммерческих применений нанонауки; действительно, наночастицы металлов и оксидов металлов используются для катализа важных химических реакций уже более столетия. Большое отношение поверхности к объему наночастиц, приводящее к высоким концентрациям недостаточно скоординированных поверхностных участков, делает их особенно привлекательными в качестве катализаторов, равно как и уникальные электронные свойства, которые можно получить в режиме квантовых точек. Благодаря достижениям в области материаловедения – и, в частности, в области контролируемого синтеза и определения характеристик наноструктурированных материалов – область нанокатализа добилась значительных успехов за последние пару десятилетий. Точный контроль размера частиц, формы, состава и пространственного распределения составляющих элементов позволяет адаптировать катализаторы для конкретных применений, обещая повышенную активность, селективность и стабильность. Помимо традиционных применений в нефтехимической промышленности, нанокатализаторы все чаще находят применение в относительно новых приложениях, таких как материалы для хранения энергии и повышение ценности биомассы. Так, в работе [1] ввиду растущего применения нанокатализа в химических превращениях, иллюстрируются недавние достижения в использовании нанокатализаторов для важной реакции восстановления, гидрирования нитроароматических соединений до аминокатических соединений водным раствором NaBH_4 ; включена полезность моно- и мультиметаллических нанокатализаторов с особым упором на гетерогенные нанокатализаторы. Прогрессивная тенденция применения нанокатализаторов также сочетается с их широкомасштабным применением и их устойчивой переработкой и повторным использованием нанесенных и магнитных нанокатализаторов; представлены репрезентативные методы синтеза таких многообразных нанокатализаторов.

Отмечается [2], что в настоящее время приходится решать множество проблем, связанных с окружающей средой, атмосферой и энергетикой. Эффективные катализаторы и экологически чистые материалы могут стать подходящим решением таких проблем. Технологические достижения, особенно в области усовершенствованного катализа на основе нанотехнологий, открывают новые возможности. Применение нанокатализаторов привлекло внимание всего мира из-за их крошечного размера и большей площади поверхности, обеспечивающих лучший интерфейс и расширенные функциональные возможности. Значительный рост исследований размера и свойств наноматериалов привел к смене парадигмы использования материалов с превосходной активностью и селективностью в качестве катализаторов. Нанокатализ, будучи доступным и экологически чистым, становится популярным вариантом. Поэтому существует большая необходимость понять замечательные свойства и применение нанокатализаторов. В этом обзоре основное внимание уделяется их особым свойствам, обусловленным их размером, структурой и применением для уменьшения экологических проблем.

Авторы работы [3] сообщают, что в последние несколько десятилетий перекрестное сочетание арилгалогенидов и арилбороновых кислот в присутствии монооксида углерода (CO), также называемое карбонилирующим сочетанием Сузуки, с образованием двух новых углерод-углеродных связей при производстве синтетически и биологически важных биарилкетонов. была широко изучена. Следовательно, различные каталитические системы были тщательно исследованы, чтобы максимизировать эффективность этой привлекательной области синтеза биарилкетона. Как показано в литературе, системы на основе нанометаллов

являются одними из самых мощных катализаторов этого превращения, поскольку их большое соотношение площади поверхности к объему и реакционноспособная морфология обеспечивают более высокие скорости реакции при более мягком давлении CO даже при очень низких нагрузках катализатора.

В последнее время зеленая химия для развития устойчивых производственных систем требует огромных исследовательских усилий по разработке катализаторов с использованием ресурсосберегающих способов [4,5]. Улучшение их каталитических характеристик является ключевой целью современного общества. Было проанализировано несколько подходов с использованием экологически чистых химикатов и материалов для менее опасного синтеза и катализа. В этих работах авторы сосредоточились на синтезе наноматериалов и каталитических применениях для снижения воздействия на окружающую среду, особенно за счет сокращения отходов, растворителей, прекурсоров и производных. Кроме того, авторы подчеркивают особые усилия по использованию возобновляемого сырья и его применения, а также синтетических путей разработки нанокатализаторов с использованием более «зеленой» химии.

В продолжении этих исследований авторы работ [6,7] отмечают, что растет интерес к применению зеленой химии в целях нанокатализа. Согласно исследованиям Scifinder Scholar, область применения зеленой химии для катализа с помощью наночастиц претерпела взрывной рост с 2002 года по настоящее время. Видно, что зеленая химия в применении к нанокатализу — относительно горячая область с большим потенциалом для роста.

Нанотехнологии, наночастицы и наноматериалы, которые сегодня являются частью повседневной жизни, являются предметом интенсивной исследовательской деятельности и определенного освещения в СМИ [8]. В данной статье определяются понятия нанотехнологии, наночастицы и нанонауки, а интерес к данному масштабу дела объясняется указанием, в частности, специфических свойств нанообъектов. Представлены масштабные применения наночастиц, в частности, в области химии, повседневной жизни и катализа.

Отмечается [9], что в быстро развивающихся областях нанотехнологий все больше внимания уделяется наноматериалам как гетерогенным катализаторам синтеза органических молекул. В этом обзоре авторы суммируют синтез нескольких новых типов наноструктур благородных металлов (нанопроволоки FePt@Cu, нанонити Pt@Fe₂O₃ и биметаллические наноконплексы Pt@Ir; гетероструктуры Pt-Au, биметаллические наноконплексы Au-Pt и биметаллические нанодендриты Pt/Pd); нанопроволоки Au, нанопроволоки CuO@Ag и серия нанокатализаторов Pd) и их новые каталитические применения для создания гетерогенной каталитической системы в «зеленой» среде. Дальнейшие исследования показывают, что эти материалы обладают более высокой каталитической активностью и селективностью, чем ранее сообщавшиеся нанокристаллические катализаторы в органических реакциях. или продемонстрировать превосходную электрокаталитическую активность при окислении метанола. Весь этот процесс может оказать большое влияние на разрешение энергетического и экологического кризиса, вызванных традиционной химической технологией.

Наночастицы широко применяются в различных областях, включая медицину, сенсорику и катализ [10]. В этом исследовании авторы сосредоточили исследования на применении наночастиц металлов в области катализа. Сообщается о широком спектре применения различных наночастиц металлов на носителе в катализе, включая металлы Au, Ag, Pt, Cu, Cd, Ni и т. д. в виде восстановленных металлов и в формах соединений в качестве гетерогенного катализа. Наночастицы обладают потенциалом для повышения эффективности, селективности и выхода каталитических процессов. Более высокая селективность наночастиц в реакции достигается за счет меньшего количества отходов и примесей, что может привести к более безопасной технологии и снижению воздействия на окружающую среду. Также авторы сосредоточились на разработках в области новых типов зеленых нанокатализаторов, а также разработках в области зеленых каталитических реакций.

Отмечается [11], что благодаря синергетическому эффекту нанокатализаторы на основе гетероструктур обычно обладают более высокими каталитическими характеристиками; поэтому этой области было привлечено много внимания. Чтобы понять механизм переноса заряда и реакции на этих гетероструктурах, необходимо внедрить методы *in situ* с высоким временным и пространственным разрешением. В этой работе подведены итоги и обсуждено применение флуоресцентной микроскопии одиночных молекул в химических реакциях, катализируемых наноразмерными гетероструктурами.

Нанокатализ является недавно развивающейся областью и важнейшим компонентом «устойчивых технологий и органических преобразований», применимых практически ко всем типам каталитических органических преобразований [12]. Среди нанокатализаторов в каталитических приложениях используются несколько форм, таких как магнитные нанокатализаторы, наносмешанные оксиды металлов, нанокатализаторы ядро-оболочка, катализаторы на наноносителях, нанокатализаторы на основе графена. Магнитные нанокатализаторы выделяются в этой группе нанокатализаторов многоразового использования благодаря низкой стоимости изготовления, превосходной активности, высокой селективности, высокой стабильности, эффективному восстановлению и хорошей пригодности к вторичной переработке.

Отсутствие экологической устойчивости является жизненно важной и растущей задачей из-за таких проблем, как изменение климата, загрязнение окружающей среды и нарушения, связанные с биоразнообразием. Основной причиной этих экологических угроз являются загрязняющие вещества в атмосфере. Полупроводниковые наноструктуры оксидов металлов играют важную роль в разработке интеллектуальных материалов, которые хорошо эффективны для обнаружения и одновременного уничтожения вредных химических загрязнений из нашей окружающей среды [13]. В этой обзорной статье освещаются некоторые последние достижения наноинженерии в области обнаружения опасных для окружающей среды загрязнителей путем зондирования с последующим устранением; основное внимание уделялось очистке воды, особенно с помощью фотокатализа. Кроме того, также обсуждаются современные исследования, связанные с важностью оксидов металлов и их различными применениями. В этом обзоре подведены итоги перспектив и взглядов на будущие разработки в области исследований наноструктур оксидов металлов, а также подведен итог всесторонней компиляции проделанной работы для решения вышеуказанных проблем.

Магнитные наночастицы являются ценным субстратом для прикрепления гомогенных неорганических и органосодержащих катализаторов [14]. В настоящем обзоре рассматриваются основные достижения последнего времени в разработке различных нанокаталитических систем путем иммобилизации гомогенных катализаторов на магнитных наночастицах. Авторы обсуждают наноструктуры с магнитным ядром-оболочкой (например, магнитные наночастицы с диоксидом кремния или полимерным покрытием) в качестве подложек для иммобилизации катализатора. Также авторы рассматривают магнитные наночастицы, связанные с неорганическими каталитическими мезопористыми структурами, а также с металлоорганическими каркасами.

В работе [15] описано использование глицерина в качестве растворителя для синтеза металлов и наночастиц оксидов металлов, обладающих каталитическими свойствами. В этом аспекте особо подчеркивается способность глицерина диспергировать и иммобилизовать наночастицы на основе металлов, увеличивая их жизнь. Другими словами, глицерин может выступать в качестве жидкой основы для нанокатализаторов. Возможность использования в качестве растворителя, реагента, восстановителя (в полиольном методе) и т. д. делает глицерин чрезвычайно привлекательным продуктом. При использовании в рамках нанотехнологий, а именно в сочетании с наноматериалами, его потенциал становится еще выше [16]. В этом обзоре подводятся итоги работы, проделанной научным сообществом за последние пять лет при использовании глицерина с наноксидными. Анализ идет от простой роли растворителя к окислению глицерина наноксидными.

Отмечается [17], что наночастицы являются одной из наиболее распространенных форм наноматериалов, встречающихся в самых разных составах и размерах. Возможность настройки и создания наночастиц с определенными функциональными свойствами привела к их применению в различных областях. Одна из областей, где они начинают находить широкое применение, – это синтетические катализаторы (т.е. катализаторы неприродного происхождения, такие как ферменты и т.д.). В этой работе авторы исследуют различные области, где наночастицы можно использовать в качестве синтетических катализаторов.

В последнее время наночастицы серебра (НЧ Ag) широко используются в качестве катализатора в разнообразных органических превращениях, таких как реакции сочетания, восстановления и многокомпонентные реакции [18]. В этом обзоре авторы представляют последние разработки в области каталитического применения наночастиц серебра (НЧ Ag) в химических реакциях.

Наночастицы играют значительную роль в различных областях: от электроники до разработки композитных материалов. Среди них металлические наночастицы в последние десятилетия привлекли большое внимание из-за их большой площади поверхности, селективности, настраиваемой морфологии и замечательной каталитической активности [19]. В этом обзоре авторы обсуждают различные возможности синтеза наночастиц различных металлов; в частности, авторы рассматривают некоторые подходы к «зеленому» синтезу. Во второй части статьи авторы описывают каталитические характеристики наиболее часто используемых металлических наночастиц и исследуют несколько препятствий на пути коммерциализации разработанных металлических наночастиц в качестве эффективных катализаторов.

В эпоху нанонауки, когда все устройства и технологии становятся все меньше и меньше по размеру с улучшенными свойствами; катализ является важной областью применения [20]. В этой обзорной статье авторы пытаются обобщить представленные в литературе данные о применении нанокатализаторов в нашей повседневной жизни, полезных для человека. В работе обсуждается улучшение каталитических свойств за счет уменьшения размера катализатора до наномасштаба. Вводные сведения о нанонауке; их функциональные подходы; текущие исследования также рассмотрены в этой статье. Также описываются основные применения нанокатализаторов в очистке воды; топливных элементах; хранилище энергии; в смесевых твердых ракетных топливах; производство биодизеля; в медицине; в красителе; подробно обсуждается применение углеродных нанотрубок и некоторые другие области применения.

Таким образом, подводя итог вышеизложенному материалу, можно заключить, что наноразмерные катализаторы становятся доминирующими на современном этапе. Спектр их применения весьма широк и с каждым годом получает все большие и большие возможности. Прежде всего отметим применение нанокатализаторов в химических процессах, в частности, процессах зеленой химии, биохимических процессах, фотокатализе, а также во многих других областях промышленности. В наших предыдущих работах неоднократно были рассмотрены основные области применения наноматериалов, а также нанокатализаторов [21, 22]. В дальнейших исследованиях планируется использование наноразмерных оксидов металлов в различных химических процессах, в частности в реакциях дегидрирования и дегидратации спиртов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Zhang K., Suh J-M., Choi J-W., Jang H-W. Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH_4 Reduction of Nitroaromatics in Water // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 1. pp. 483-495 <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03051>
2. Agarwal N., Solanki V., Pare B., Singh N. Current trends in nanocatalysis for green chemistry and its applications- a mini-review // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2023. Vol. 41. N 1. pp. 100788-100802. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100788>

3. Sogutlu I., Mahmood E., Shendy S., Ebrahimiiasi S. Recent progress in application of nanocatalysts for carbonylative Suzuki cross-coupling reactions // RSC Advances. 2021. Vol. 11. N 4. pp. 2121-2125 <https://doi.org/10.1039%2Fd0ra09846a>.
4. Gomez-Lopez P., Puente-Santiago A., Castro-Beltran A., Santos L.A. Nanomaterials and catalysis for green chemistry // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2020. Vol. 24. N 1. pp. 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.03.001>.
5. Glaser J.A. Green chemistry with nanocatalysts // Clean Technologies and Environmental Policy. 2012. Vol. 14. N 4. pp. 1-34. DOI:10.1007/s10098-012-0507-0.
6. Shaikh S. Green nanocatalysts and importance of green reactions in industry – e review // Research Journal of Science and Technology. 2022. Vol. 14. N 3. pp. 188-192 .
7. Narayanan R. Synthesis of green nanocatalysts and industrially important green reactions // Green Chemistry Letters and Review. 2012. Vol. 5. N4. pp. 707-725. <https://doi.org/10.1080/17518253.2012.700955>.
8. Tshiswaka D. Nanotechnology, Nanoparticles and Nanoscience: A New Approach in Chemistry and Life Sciences // Soft Nanoscience Letters. 2020. Vol. 10. N 2. pp. 17-26 <https://doi.org/10.4236/snls.2020.102002>.
9. Wang J., Honqwei G. Novel Metal Nanomaterials and Their Catalytic Applications // Molecules. 2015. Vol. 20. N 9. pp. 17070-17092 <https://doi.org/10.3390/molecules200917070>
10. Khaturia S., Chahar M., Sachdeva H. A Review: The Uses of Various Nanoparticles in Organic Synthesis // Journal of Nanomedicine and Nanotechnology. 2020. Vol. 11. N 2. pp. 543-562 DOI:10.35248/2157-7439.19.10.543.
11. Chen Y., Zhuoyao L., Huang X., Gang L. Single-molecule mapping of catalytic reactions on heterostructures // Nanotoday. 2020. Vol. 14. pp. 100957-100972 <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100957>
12. Gawande M.B. Sustainable Nanocatalysts for Organic Synthetic Transformations // Organic Chemistry Current Research. 2014. Vol. 3. N 2. pp. 27-44. DOI:10.4172/2161-0401.1000e137.
13. Ikram S., Singh P., Abdullah M. Role of Nanomaterials and their Applications as Photocatalyst and Sensors: A Review // Nano Research and Applications. 2016. Vol. 2. N 1. pp. 21-45.
14. Govan J., Gun Y. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts // Nanomaterials (Basel). 2014. Vol. 4. N 2. pp. 222-241 doi: 10.3390/nano4020222.
15. Favier I., Pla D., Gomez M. Metal-based nanoparticles dispersed in glycerol: an efficient approach for catalysis // Catalysis Today. 2016. N 2. pp. 131-146
16. Cristino A., Matias I., Bastos D., Ribeiro A. Glycerol Role in Nano Oxides Synthesis and Catalysis // Catalysts. 2020. Vol. 10. N 12. pp. 1406-1421 <https://doi.org/10.3390/catal10121406>
17. Astruc D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis // Chem. Rev. 2020. Vol. 120. N 2. pp. 461-463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>
18. Ardakani L.S., Surendar A., Thanqavelu L., Mandal T. Silver nanoparticles (Ag NPs) as catalyst in chemical reactions // Synthetic Communications. 2021. Vol. 51. N 10. pp. 1516-1536. <https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1894450>.
19. Narayan N., Meiyazhaqan A., Vajtai R. Metal Nanoparticles as Green Catalysts // Materials (Basel). 2019. Vol. 12. N 21. pp. 3602-3634. <https://doi.org/10.3390%2Fma12213602>.
20. Chaturvedi Sh., Dave P., Shah N.K. Applications of nano-catalyst in new era // Journal of Saudi Chemical Society. 2012. Vol. 16. N 3. pp. 306-325 <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>
21. Алиева Н.М. Применение наноматериалов в качестве катализаторов химических реакций // Вестник КНИИ РАН. 2023. № 2. С. 9-17.
22. Алиева Н.М. Катализаторы на основе наноматериалов: синтез и области применения // Вестник Башкирского государственного университета. 2023. № 2. С. 158-165 DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.2.4.

REFERENCES

1. Zhang K., Suh J-M., Choi J-W., Jang H-W. Recent Advances in the Nanocatalyst-Assisted NaBH₄ Reduction of Nitroaromatics in Water // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 1. pp. 483-495 <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03051>.
2. Agarwal N., Solanki V., Pare B., Singh N. Current trends in nanocatalysis for green chemistry and its applications- a mini-review // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2023. Vol. 41. N 1. pp. 100788-100802. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2023.100788>.
3. Sogutlu I., Mahmood E., Shendy S., Ebrahimiassi S. Recent progress in application of nanocatalysts for carbonylative Suzuki cross-coupling reactions // RSC Advances. 2021. Vol. 11. N 4. pp. 2121-2125. <https://doi.org/10.1039%2Fd0ra09846a>.
4. Gomez-Lopez P., Puente-Santiago A., Castro-Beltran A., Santos L.A. Nanomaterials and catalysis for green chemistry // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2020. Vol. 24. N 1. pp. 48-55. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.03.001>.
5. Glaser J.A. Green chemistry with nanocatalysts // Clean Technologies and Environmental Policy. 2012. Vol. 14. N 4. pp. 1-34. DOI:10.1007/s10098-012-0507-0.
6. Shaikh S. Green nanocatalysts and importance of green reactions in industry – e review // Research Journal of Science and Technology. 2022. Vol. 14. N 3. pp. 188-192.
7. Narayanan R. Synthesis of green nanocatalysts and industrially important green reactions // Green Chemistry Letters and Review. 2012. Vol. 5. N 4. pp. 707-725. <https://doi.org/10.1080/17518253.2012.700955>.
8. Tshiswaka D. Nanotechnology, Nanoparticles and Nanoscience: A New Approach in Chemistry and Life Sciences // Soft Nanoscience Letters. 2020. Vol. 10. N 2. pp. 17-26 <https://doi.org/10.4236/snll.2020.102002>.
9. Wang J., Honqwei G. Novel Metal Nanomaterials and Their Catalytic Applications // Molecules. 2015. Vol. 20. N 9. pp. 17070-17092. <https://doi.org/10.3390/molecules200917070>.
10. Khaturia S., Chahar M., Sachdeva H. A Review: The Uses of Various Nanoparticles in Organic Synthesis // Journal of Nanomedicine and Nanotechnology. 2020. Vol. 11. N 2. pp. 543-562. DOI:10.35248/2157-7439.19.10.543.
11. Chen Y., Zhuoyao L., Huang X., Gang L. Single-molecule mapping of catalytic reactions on heterostructures // Nanotoday. 2020. Vol. 14. pp. 100957-100972. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100957>.
12. Gawande M.B. Sustainable Nanocatalysts for Organic Synthetic Transformations // Organic Chemistry Current Research. 2014. Vol. 3. N 2. pp. 27-44. DOI:10.4172/2161-0401.1000e137.
13. Ikram S., Singh P., Abdullah M. Role of Nanomaterials and their Applications as Photocatalyst and Sensors: A Review // Nano Research and Applications. 2016. Vol. 2. N 1. pp. 21-45.
14. Govan J., Gun Y. Recent Advances in the Application of Magnetic Nanoparticles as a Support for Homogeneous Catalysts // Nanomaterials (Basel). 2014. Vol. 4. N 2. pp. 222-241. DOI: 10.3390/nano4020222.
15. Favier I., Pla D., Gomez M. Metal-based nanoparticles dispersed in glycerol: an efficient approach for catalysis // Catalysis Today. 2016. N 2. pp. 131-146.
16. Cristino A., Matias I., Bastos D., Ribeiro A. Glycerol Role in Nano Oxides Synthesis and Catalysis // Catalysts. 2020. Vol. 10. N 12. pp. 1406-1421 <https://doi.org/10.3390/catal10121406>.
17. Astruc D. Introduction: Nanoparticles in Catalysis // Chem. Rev. 2020. Vol. 120. N 2. pp. 461-463 <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00696>.
18. Ardakani L.S., Surendar A., Thanqavelu L., Mandal T. Silver nanoparticles (Ag NPs) as catalyst in chemical reactions // Synthetic Communications. 2021. Vol. 51. N 10. pp. 1516-1536. <https://doi.org/10.1080/00397911.2021.1894450>.
19. Narayan N., Meiyazhaqan A., Vajtai R. Metal Nanoparticles as Green Catalysts // Materials (Basel). 2019. Vol. 12. N21. pp. 3602-3634. <https://doi.org/10.3390%2Fma12213602>.

20. Chaturvedi Sh., Dave P., Shah N.K. Applications of nano-catalyst in new era // Journal of Saudi Chemical Society. 2012. Vol. 16. N3. pp. 306-325
<https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.01.015>.

21. Aliyeva N.M. Application of nanomaterials as catalysts for chemical reactions // Bulletin of the KNII RAS. 2023. N 2. pp. 9-17.

22. Aliyeva N.M. Catalysts based on nanomaterials: synthesis and applications // Bulletin of the Bashkir State University. 2023. N2. With. 158-165. DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2023.2.4.

Информация об авторе

Нушаба Муса гызы Алиева – кандидат химических наук, зав. лаборатории «Исследование проблем катализа спектроскопическими методами» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about author

Nushaba Musa Aliyeva – candidate of chemical sciences, head of laboratory “Investigation of catalysis problems by spectroscopic method” Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Education and Science.

Эльбей Расим оглу Бабаев¹, Лала Ашраф гызы Мехдиева², Парвин Шамхал гызы Мамедова³

^{1,2,3}Институт химии присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

*Автор, ответственный за переписку: Эльбей Расим оглу Бабаев,
elbeibabaev@yahoo.de*

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЙ ШИФФА В КАЧЕСТВЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Аннотация. Основания Шиффа находят широкое применение в различных областях промышленности и быта. Кроме того, они часто используются в качестве лигандов для образования комплексных соединений, которые могут применяться для приготовления катализаторов химических процессов. С другой стороны, наличие высокой биологической активности этих соединений позволяет использовать их в качестве лекарственных препаратов в фармакохимии и фармацевтике. Еще одной областью применения оснований Шиффа является их применение в качестве ингибиторов коррозии стали, меди, алюминия и сплавов этих металлов. В настоящей статье рассмотрены результаты исследований в области применения оснований Шиффа в качестве биологически активных соединений. Показано влияние функционального заместителя на биоактивность оснований Шиффа. Также показаны результаты собственных исследований авторов работы.

Ключевые слова: основания Шиффа, биологически активные соединения, антибактериальная активность, грамм-положительные бактерии, патогенные микроорганизмы

Elbey R. Babayev¹, Lala Ashraf Mehdiyeva², Parvin Shamxal Mammadova³

^{1,2,3}Institute of Chemistry of Additives of Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

*Correspondent author: Elbey R. Babayev,
elbeibabaev@yahoo.de*

APPLICATION OF SCHIFF BASES AS A BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES

Abstract. Schiff bases are widely used in various fields of industry and everyday life. In addition, they are often used as ligands for the formation of complex compounds that can be used to prepare catalysts for chemical processes. On the other hand, the presence of high biological activity of these compounds allows them to be used as drugs in pharmacology and pharmaceuticals. Another area of application for Schiff bases is their use as corrosion inhibitors for steel, copper, aluminum and alloys of these metals. This article discusses the results of research in the field of application of Schiff bases as biologically active compounds. The effect of a functional substituent on the bioactivity of Schiff bases is shown. The results of the authors' own research are also shown.

Keywords: Schiff bases, biologically active compounds, antibacterial activity, gram-positive bacteria, pathogenic microorganisms

Основания Шиффа представляют собой соединения, содержащие азометиновую группу (-NC=N-). Они образуются при конденсации кетонов или альдегидов с первичным амином. Образование основания Шиффа обычно происходит при кислотном катализе или при нагревании. Обычные основания Шиффа представляют собой кристаллические твердые вещества, которые являются основными, но, по крайней мере,

некоторые из них образуют нерастворимые соли с сильными кислотами. Основания Шиффа используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза аминокислот или в качестве лигандов для получения комплексов металлов, имеющих ряд различных структур. Электрофильный углерод и нуклеофильный азот в иминной связи C=N обеспечивают превосходные возможности связывания с различными нуклеофилами и электрофилами, тем самым ингибируя целевые заболевания, ферменты или репликацию ДНК. Эти основания Шиффа синтезируются из различных альдегидов и аминов в условиях перемешивания без катализатора, в условиях кипячения, микроволнового облучения и ультразвуковых условиях. Эти соединения находят широкое применение в фармацевтической и химической промышленности. Они проявляют ряд биологических активностей, которые включают противомикробную, противовоспалительную, противовирусную и антиоксидантную активность [1].

В обзорных работах [2,3] сообщается, что основания Шиффа являются наиболее широко используемыми органическими соединениями. Было показано, что они проявляют широкий спектр биологической активности, включая противогрибковые, антибактериальные, противомаларийные, антипролиферативные, противовоспалительные, противовирусные и жаропонижающие свойства. В данных обзорах обобщены сведения о синтезе и биологической активности оснований Шиффа и их комплексов.

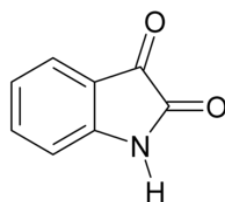
Отмечается [4-11], что для дизайна и разработки различных биологически активных соединений основания Шиффа являются универсальными фармакофорами. Химики-медики уделяют внимание новым химиотерапевтическим основаниям Шиффа и их металлокомплексам в связи с многочисленными применениями в фармакологии в качестве противовирусных, антибактериальных, противогрибковых, противомаларийных, противотуберкулезных, противоопухолевых, анти-ВИЧ, противовоспалительных и жаропонижающих средств. В этих обзорах рассматриваются недавно синтезированные основания Шиффа, а также их комплексы металлов в качестве потенциального биоактивного ядра.

Основания Шиффа являются важнейшим классом соединений для создания новых лекарств [12]. Спорной темой в медицинской химии является продолжающийся поиск соединений, содержащих основание Шиффа, с более высокой селективностью и меньшими побочными эффектами. В этой работе рассматриваются различные применения оснований Шиффа и их комплексов, в том числе их использование в противозачаточных средствах, упаковке пищевых продуктов и в качестве детектора кислорода.

Лиганды на базе оснований Шиффа и их комплексы стали потенциальными кандидатами в лекарственные средства [13-15]. Благодаря своей превосходной склонности к хелатированию они легко координируются с переходными металлами, имеющими вакантные орбитали. Комплексы переходных металлов имеют несколько преимуществ из-за их лучшей приемлемости и низкой токсичности в биологических системах. Эти металлы также служат микроэлементами и кофакторами различных металлоферментов, что обосновывает необходимость их конструирования и синтеза. Было предложено множество модификаций лигандного фрагмента с целью повышения активности, и некоторые из них описаны в данных обзорах. Эти модификации повысили эффективность против ряда заболеваний и привели к низкой токсичности и лучшей растворимости *in vivo*.

Как видно из представленного материала, основания Шиффа обладают высокой биологической активностью. Очевидно, это обусловлено наличием в них азометиновой группы. Однако, исследования в области выявления зависимости природы функциональных заместителей в молекуле основания Шиффа на их биологическую активность, все еще находятся на стадии первичных исследований. В представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области изучения биологической активности оснований Шиффа с различными функциональными группами и их влияния на фармакофорные свойства.

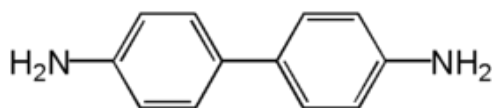
1) основания Шиффа с изатиновым фрагментом



изатин

Так, в работе [16] путем конденсации изатина (индолин-2,3-диона) и анилина в соотношении 1:1 был синтезирован лиганд с основанием Шиффа, который был охарактеризован с помощью спектров (¹H-ЯМР, масс, ИК, УФ-видимая область), элементного анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и термического анализа. Получены комплексы ряда металлов Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) и Cd(II) на основе синтезированного лиганда в мольном соотношении 1:1. Оценена антибактериальная эффективность лиганда и его металлокомплексов. Полученные данные показали, что комплексы металлов обладают более сильными антибактериальными свойствами, чем сам лиганд. Были также исследованы противораковые свойства лиганда и его металлокомплексов.

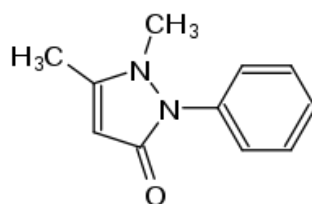
2) основания Шиффа с бензидиновым фрагментом



бензидин

В работе [17] производное азометина на основе бензидина с тремя различными альдегидными производными (формальдегидом, бензальдегидом и п-нитробензальдегидом) в кипящем EtOH были синтезированы и охарактеризованы методами спектроскопии ¹H, ¹³C ЯМР, FT-IR и HRMS, а также изучены их противораковые свойства. Противораковые свойства этих производных бензидина в отношении двух клеточных линий (линии клеток аденокарциномы молочной железы человека MDA-MB-231 и клеточных линий колоректальной аденокарциномы человека DLD1) исследовали с помощью колориметрического анализа с использованием тетразолиевой соли WST-8 (2-(2-метокси-4-нитрофенил)-3-(4-нитрофенил)-5-(2,4-дисульфофенил)-2H-тетразолия моносодиевые соли). Полученные результаты показали, что производные азометина на основе бензидина оказали значительное влияние на клеточную линию рака молочной железы человека (MDA-MB-231). Затем были проведены расчеты молекулярного докинга для сравнения биологической активности производных азометина на основе бензидина в отношении раковых белков. Анализ ADME/T был выполнен для изучения лекарственных свойств производных азометина на основе бензидина и установлено, что синтезированные соединения перспективны в качестве потенциальных кандидатов в противоопухолевые препараты.

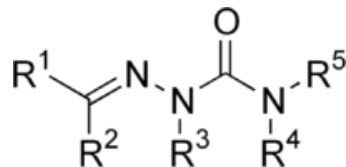
3) основания Шиффа с антипириновым фрагментом



антипирин (феназон)

В работе [18] рассматривается широкий круг оснований Шиффа, синтезированных в результате реакции конденсации с участием карбонильной группы салицилиден-4-аминоантипирина и аминогруппы различных органических соединений и их металлокомплексов, и сообщаются их многочисленные уникальные физико-химические, спектральные и биологически активные свойства.

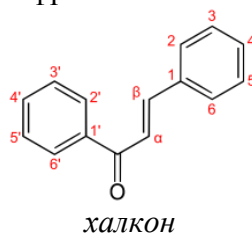
4) основания Шиффа с семикарбазоновым фрагментом



семикарбазоны (R – алкильные или арильные радикалы)

Семикарбазоны представляют собой производные имина, полученные путем конденсации семикарбазида и соответствующего альдегида и кетона. Сообщается [19], что в последние годы исследователи привлекли огромное внимание к основаниям Шиффа на основе семикарбазона, тиосемикарбазона и их металлокомплексам благодаря многочисленным применениям в фармакологии, таким как противовирусные, противогрибковые, противомикробные, противомаларийные, противотуберкулезные, противораковые, анти-ВИЧ, каталитические применения в окислении органических соединений и нанотехнологий.

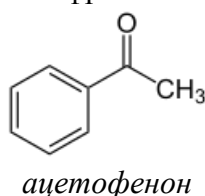
5) основания Шиффа с халконовым фрагментом



халкон

Среди различных типов оснований Шиффа основания Шиффа на основе халкона играют жизненно важную роль в лечении различных заболеваний. В работе [20] показано, что основания Шиффа на основе халкона или бис-халкона проявляют различную активность, включая противомикробную, противораковую, антиоксидантную, противодиабетическую и иммунодепрессивную действие. Помимо этих функций, эти соединения также используются в различных химических отраслях промышленности и флуоресцентных сенсорах, координационной химии в качестве промежуточных продуктов. В этом обзоре обсуждаются многочисленные синтетические стратегии, а также применение халконовых оснований Шиффа в области медицины.

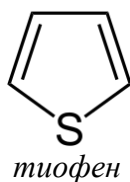
б) основания Шиффа с ацетофеноновым фрагментом



ацетофенон

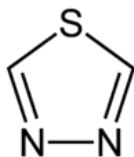
В обзорной работе [21] авторы приводят результаты исследований по синтезу, характеристике и применению оснований Шиффа и их комплексов, которые синтезируются на основе 2-гидроксиацетофенона и первичных аминов, в том числе показано их применение в качественном анализе, синтезе биологически активных веществ и фармакохимии.

7) основания Шиффа на основе производных тиофена



В работе [22] основание Шиффа получают конденсацией 2-тиофенкарбоксальдегида и этилендиамина. Его комплексы Mn(II), Fe(II) и Co(II) были получены и охарактеризованы по температуре плавления/температуре разложения, растворимости, молярной проводимости, магнитной восприимчивости, элементного анализа, инфракрасного спектроскопического анализа и УФ-видимой спектрофотометрии. Как аналитические, так и спектроскопические данные показали, что образование комплексов и координационные центры осуществляются через атом азота азометиновой (-HC=N-) группы и атом серы тиофенового кольца. Было предложено соотношение металл-лиганд 1:1. Основание Шиффа и его комплексы были проверены на антимикробную активность *in vitro* в отношении трех патогенных бактерий (*Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pneumoniae* и *Streptococcus pneumoniae*, *Escherichia coli*) и два патогенных гриба (*Aspergillus niger* и *Aspergillus flavus*). Основание Шиффа показывает умеренную зону ингибирования (06-14), тогда как некоторые хелаты металлов показывают немного более высокую зону ингибирования (06-17) мм в отношении бактерий и грибков, но ниже, чем у используемых контрольных препаратов (18-30) мм.

8) основания Шиффа на основе производных 1,3,4-тиадиазола



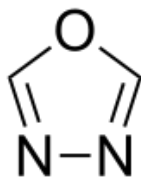
1,3,4-тиадиазол

На основе 1,3,4-тиадиазола получено основание Шиффа-Манниха, представляющее собой

5-((1H-индол-1-ил)метилтио)-N-(4-(диметиламино)бензилиден)-1,3,4-тиадиазол-2-амин (L), который координируется с ионами шести металлов Co (II), Ni (II), Cu (II), Pd (II), Pt (IV) и Au (III) [23]. Изучена антибактериальная и противогрибковая активность всех комплексов в отношении *Stafilococcus aureus* и *Bacillus subtilis* в качестве модели грамположительных, а также *E-coli* и *Klebsiella pneumoniae* как грамотрицательных бактерий в концентрации 0,02 М. Результаты показали, что полученные металлокомплексы и лиганд более эффективны, чем стандартные препараты в бактериях и грибах.

В другой работе [24] синтез некоторых новых оснований Шиффа, содержащих 1,3,4-тиадиазольный фрагмент осуществлен реакцией 2-амино-5-меркапто-1,3,4-тиадиазола с ароматическими альдегидами в присутствии кислотного и межфазного катализатора (РТС). Структура всех оснований Шиффа была охарактеризована с помощью ИК-Фурье и ЯМР-спектроскопии, а также элементного анализа. Антибактериальную активность этих соединений исследовали в отношении *Staphylococcus aureus* (RTCC, 1885) и *Escherichia coli* (ATCC, 35922).

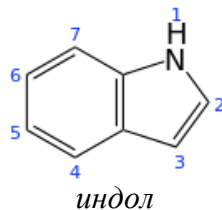
9) основания Шиффа на основе производных 1,3,4-оксадиазола



1,3,4-оксадиазол

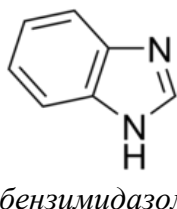
Как уже отмечалось выше, основания Шиффа обладают широким спектром биологической активности, включая противовирусные, антибактериальные, противогрибковые, противомаларийные, противовоспалительные, антипролиферативные и жаропонижающие свойства. Сообщается [25], что 1,3,4-оксадиазоловые производные проявляют спектр биологической активности, включая противовирусную, фунгицидную, противоопухолевую, антимикробную анти-ВИЧ, противотуберкулезную, антигипогликемическую, противомаларийную, антиоксидантную, анальгетическую, противовоспалительную, противосудорожную, противораковую и ингибирующую активность. тирозиназное, противоопухолевое и антипролиферативное. В этой работе представлены синтез, антимикробная и антиоксидантная оценка ряда 1,3,4-замещенных производных оксадиазола.

10) основания Шиффа на основе производных индола



Сообщается [26], что новая серия гетероциклических оснований Шиффа, содержащих индольный фрагмент, была синтезирована простой и эффективной конденсацией индол-3/2/5-карбоксальдегида с различными ароматическими и гетероциклическими первичными аминами с использованием обычных и/или микроволновых печей. Структуры полученных соединений были определены спектроскопическими методами (1D-ЯМР, 2D-ЯМР и МС). Синтезированные соединения были проверены на цитотоксичность и антибактериальную активность. Скрининг цитотоксичности *in vitro* показал умеренную активность соединений в отношении клеточной линии KB-3-1 (IC₅₀=57,7 мкМ), по сравнению с положительным контролем (+)-гризеофульвин (IC₅₀=19,2 мкМ), а также исследуемые соединения показали хорошую или умеренную антибактериальную активность.

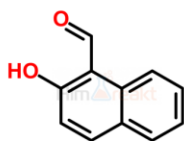
11) основания Шиффа на основе производных бензимидазола



В работе [27] синтезированы N-замещенные основания Шиффа, производные бензимидазола, и дана оценка их противовирусной, антибактериальной и антипролиферативной активности. Исследовано влияние на биологическую активность заместителей, находящихся у атома N ядер бензимидазола, и типа заместителей, присоединенных к фенильному кольцу. Все синтезированные основания Шиффа были оценены *in vitro* на их противовирусную активность в отношении различных вирусов, антибактериальную активность в отношении группы бактериальных штаммов и антипролиферативную активность в отношении нескольких линий раковых клеток человека, что позволило изучить взаимосвязь структура-активность. Были отмечены некоторые легкие противовирусные эффекты, хотя и в более высоких концентрациях по сравнению с включенными эталонными препаратами. Кроме того, некоторые производные показали умеренную антибактериальную активность, проявляя широкую активность в отношении большинства испытанных бактериальных штаммов. Наконец, основание Шиффа 4-N, N-диэтиламино-2-гидроксизамещенное производное, имеющее фенильное кольцо при атоме N

бензимидазольных ядер, проявляет сильную антипролиферативную активность в отношении нескольких линий раковых клеток ($IC_{50} = 1.1-4.4$ мкМ). Наиболее сильный противоопухолевый эффект наблюдался в отношении острого миелоидного лейкоза (HL-60).

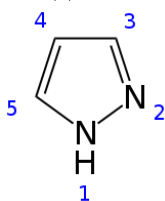
12) основания Шиффа на основе производных нафталальдегида



2-гидроксиафталальдегид

Несимметричные основания Шиффа [1-((E)-((3-((E)-2-гидроксибензилиден)амино)фенил)имино)метил)нафталин-2-ол] и [1-((E)-((3-((E)-1-(2-гидроксифенил)этилиден)амино)фенил)имино)метил)нафталин-2-ол], производные от м-фенилендиамина и 2-гидроксиафталальдегида, и их комплексы типа $[M_2Ln_2]$, где $n = 1, 2$ и $M = Mn(II), Co(II), Ni(II)$ и $Cu(II)$. получали в мольном соотношении 1:4. Комплексы и аддукты были охарактеризованы с помощью элементного анализа (С.Н.Н), ИК, УФ-в.с, ¹H-ЯМР спектроскопии, проводимости и магнитных измерений. Лиганды и их комплексы были проверены на антибактериальную активность в отношении *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Лиганды и их комплексы проявляли некоторую биологическую активность в отношении указанных микроорганизмов [28].

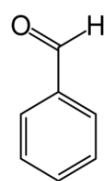
12) основания Шиффа на основе производных пиразола



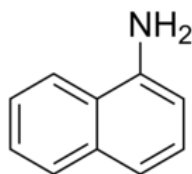
пиразол

Ряд новых соединений оснований Шиффа, полученных из замещенных 3-аминопиразолов и диальдегидов, был синтезирован и охарактеризован методами ¹H, ¹³C ядерного магнитного резонанса, Фурье-инфракрасного, ультрафиолетового-видимого, газовой хроматографии-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии высокого разрешения [29]. Антимикробную активность лигандов исследовали в отношении грамотрицательных бактерий *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa* и грамположительных видов *Staphylococcus aureus* с использованием гентамицина в качестве контроля. Минимальную ингибирующую концентрацию определяли методом микроразведений. Противораковую активность оценивали в отношении клеток колоректального рака HCT116 с этопозидом в качестве контроля с использованием анализа MTS-PMS и выражали в виде значений IC_{50} . Фармакологические исследования показали, что в целом лиганды проявляли антибактериальную активность широкого спектра, которая снижалась в ряду *Escherichia coli* > *Staphylococcus aureus* > *Pseudomonas aeruginosa*. Бис(имино)пиридиновые основания Шиффа обладают превосходной активностью в отношении *Staphylococcus aureus*; причем некоторые соединения (3,125 мкг/мл) в несколько раз более эффективны, чем контрольный препарат, в то время как бис(имино)бензольные соединения проявляли значительную патогенную активность в отношении *Pseudomonas aeruginosa* со значениями МПК 6,25 мкг/мл. Ряд соединений показал более высокую цитотоксичность (0,40 мкМ), чем этопозид. Результаты позволяют предположить, что пиразольное кольцо, а также характер замещения в гетероциклическом фрагменте оказывают влияние на биологическую активность.

В наших исследованиях были синтезированы основания Шиффа на основе:



бензальдегид



α -нафтиламин

Для проведения реакции использовали 0,05 моль бензальдегида (5,1 г) и 0,05 моль 1-нафтиламина (7,2 г). Реакцию проводили в среде метанола (80 мл). Полученное основание Шиффа охарактеризовано с определением его физико-химических показателей и подтверждения строения методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Полученное соединение было протестировано на наличие антимикробной и антифунгальной активности в отношении грамм-положительных (золотистый стафилококк) и грамм-отрицательных (кишечная и синегнойная палочка) патогенно, а также в отношении дрожжеподобных грибов рода Кандида. Исследования проводились методом серийных разведений (диффузионно-контактный метод) В качестве питательной среды использовали среду Сабуро. Результаты показали, что синтезированные нами основания Шиффа обладают высокой антибактериальной активностью в отношении вышеуказанных микроорганизмов. В связи с чем они были рекомендованы для использования в качестве местных антисептических препаратов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Raju S.K., Settu A., Thiyagarajan A., Rama D. Biological applications of Schiff bases: An overview. *CSC Biological and Pharmaceutical Sciences*. 2022. Vol. 21. N 3. pp. 203-215.
2. Zoubi W.A. Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works. *International Journal of Organic Chemistry*. 2013. Vol. 3. N 3A. pp. 1-24.
3. Debdulal M. Biological Applications of Schiff base Metal Complexes-A Review. *International Journal of Research and Analytical Reviews*. 2019. Vol. 6. N 2. pp. 471-478.
4. Uddin M., Sayeda A., Alam R. REVIEW: Biomedical applications of Schiff base metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*. 2020. Vol. 73. N 23. pp. 3109-3149.
5. Soroceanu A., Barga A. Advanced and Biomedical Applications of Schiff-Base Ligands and Their Metal Complexes: A Review. *Crystals*. 2022. Vol. 12. N 10. pp. 1436-1457.
6. Boulechfar C., Ferkous H., Delimi A., Kahlouche A. Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. Vol. 150. pp. 110451-110482.
7. Kajal A., Bala S., Sharma N., Saini V. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. *Journal of Catalysis*. 2013. N 1. pp. 1-14.
8. Kulkarni D. Schiff's Bases Metal Complexes in Biological Applications. *Journal of Analytical and Pharmaceutical Research*. 2017. Vol. 5. N 1. pp. 34-72.
9. Sinicropi M., Ceramella J., Jacopetta D., Catalano A. Metal Complexes with Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies on Biological Activities. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23. N 23. pp. 14849-14862.
10. Tareh B. A Review on Schiff Bases Compounds: Synthesis, Application, and a Versatile Pharmacophore. *Scientific Journal of Medical Research*. 2022. Vol. 6. N 22. pp. 23-26.
11. Ibrahim F., Abdalhadi S. Performance of Schiff Bases Metal Complexes and their Ligand in Biological Activity: A Review. *Al-Nahrain Journal of Sciences*. 2021. Vol. 24. N 1. pp. 1-10.
12. Sheetal A., Singh R. A review of the chemistry of Schiff base metal complexes, examining their potential applications with medicinal value. *European Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 12. N 6. pp. 124-137.
13. Khan T., Zehra S., Almas A., Fatima U. Medicinal Utility of Some Schiff Bases and their Complexes with First Transition Series Metals: A Review. *Oriental Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 37. N 5. pp. 1051-1061.

14. Chaudhary A., Singh A. Schiff bases: An emerging potent class of pharmaceuticals. *International Journal of Current Research in Medical Sciences*. 2017. N 3. pp. 9-18.
15. Ashor L., Majeed R.A., Al-Shemary R. Applications of biological of Azo-Schiff base ligand and its metal complexes and: A review. *MJPS*. 2021. Vol. 8. N 1. pp. 1-17.
16. Al-Shamry A., Khalaf M., EL-Lateef H., Yousef T. Development of New Azomethine Metal Chelates Derived from Isatin: DFT and Pharmaceutical Studies. *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 16. N 1. pp. 83-87.
17. Erdogan M., Yesildag A., Yildiz B., Tuzun B. Synthesis and characterization of some benzidine-based azomethine derivatives with molecular docking studies and anticancer activities. *Chemical Papers*. 2023. N 6. pp. 147-173.
18. Ebosie N., Ogwuegbu M., Onyedika G., Onwumere F. Biological and analytical applications of Schiff base metal complexes derived from salicylidene-4-aminoantipyrine and its derivatives: a review. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021. Vol. 18. N 11. pp. 3145-3175.
19. More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 14. pp. 100195-100204.
20. Sekar P., Kumar Sh., Raju S.K. A Review on Chemistry, Synthesis and Biological Applications of Chalcone-based Schiff Bases. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*. 2023. Vol. 13. N 3. pp. 205-217.
21. Maihub A., El-Ajaily M. Synthesis Characterization and Biological Applications of Schiff Base Complexes Containing Acetophenone or Resemblance Compounds. *Academic Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 3. N 6. pp. 46-59.
22. Bashir A., Siraj I.T. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Schiff Base Derived from the Reaction of 2-Thiophenecarboxaldehyde and Ethylenediamine and its Metal (II) Complexes. *ChemSearch Journal*. 2021. Vol. 12. N 1. pp. 143-148.
23. Majeed W., Bager Sh., Alsahib S.A. Synthesis and Biological Study of Some Transition Metal Ions Complexes of Schiff-Mannich Base Derived from 2-Amino-5- Mercpto-1,3,4 Thiadiazole. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. 2023. Vol. 6. pp. 789-802.
24. Mobinikhaledi A., Jabbarpour M., Hamta A. Synthesis of some novel and biologically active schiff bases bearing a 1,3,4-thiadiazole moiety under acidic and PTC conditions // *Journal of Chilean Chemical Society*. 2010. Vol. 56. N 3. pp. 812-814.
25. Unver J., Bektas E. Synthesis and Biological Activity of New Schiff Bases of Benzylideneamine Bearing Thiophene, 1,2,4-triazolone, 1,3,4-oxadiazole, Morpholine Moieties. *Letters in Drug Design and Discovery*. 2018. Vol. 15. N 7. pp. 706-712.
26. Halawa A., El-Gilil Sh., Bedaji A., Shaaban M. Synthesis, biological activity and molecular modeling study of new Schiff bases incorporated with indole moiety. *Z. Naturforsch. C.J. Biosci*. 2017. Vol. 72. N 11-12. pp. 467-475.
27. Bec A., Cindric M., Persoons L., Banjanac M. Novel Biologically Active N-Substituted Benzimidazole Derived Schiff Bases: Design, Synthesis, and Biological Evaluation. *Molecules*. 2023. Vol. 28. N 9. pp. 3720-3741.
28. Al-Sadoon P., Al-Rawi A., Al-Jiboury M., Al-Nama Kh. Preparation, Characterization and Biological Activities of some Unsymmetrical Schiff Bases Derived from m-phenylenediamine and their Metal Complexes. *Rafidain Journal of Sciences*. 2019. Vol. 28. N 2. pp. 23-36.
29. Iglesias A., Miranda-Soto V., Pompa-Monroy D., Martines-Ortiz J.G. Biological Activity of New Schiff Base Compounds Derived from Substituted 3-Aminopyrazoles, the Role of Pyrazole on Bioactivity. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019. Vol. 81. N 2. pp. 515-524.

REFERENCES

1. Raju S.K., Settu A., Thiyagarajan A., Rama D. Biological applications of Schiff bases: An overview. *CSC Biological and Pharmaceutical Sciences*. 2022. Vol. 21. N 3. pp. 203-215.
2. Zoubi W.A. Biological Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review of Recent Works. *International Journal of Organic Chemistry*. 2013. Vol. 3. N 3A. pp. 1-24.

3. Debdulal M. Biological Applications of Schiff base Metal Complexes-A Review. *International Journal of Research and Analytical Reviews*. 2019. Vol. 6. N 2. pp. 471-478.
4. Uddin M., Sayeda A., Alam R. REVIEW: Biomedical applications of Schiff base metal complexes. *Journal of Coordination Chemistry*. 2020. Vol. 73. N 23. pp. 3109-3149.
5. Soroceanu A., Bargan A. Advanced and Biomedical Applications of Schiff-Base Ligands and Their Metal Complexes: A Review. *Crystals*. 2022. Vol. 12. N 10. pp. 1436-1457.
6. Boulechfar C., Ferkous H., Delimi A., Kahlouche A. Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. Vol. 150. pp. 110451-110482.
7. Kajal A., Bala S., Sharma N., Saini V. Schiff Bases: A Versatile Pharmacophore. *Journal of Catalysis*. 2013. N 1. pp. 1-14.
8. Kulkarni D. Schiff's Bases Metal Complexes in Biological Applications. *Journal of Analytical and Pharmaceutical Research*. 2017. Vol. 5. N 1. pp. 34-72.
9. Sinicropi M., Ceramella J., Jacopetta D., Catalano A. Metal Complexes with Schiff Bases: Data Collection and Recent Studies on Biological Activities. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022. Vol. 23. N 23. pp. 14849-14862.
10. Tareh B. A Review on Schiff Bases Compounds: Synthesis, Application, and a Versatile Pharmacophore. *Scientific Journal of Medical Research*. 2022. Vol. 6. N 22. pp. 23-26.
11. Ibrahim F., Abdalhadi S. Performance of Schiff Bases Metal Complexes and their Ligand in Biological Activity: A Review. *Al-Nahrain Journal of Sciences*. 2021. Vol. 24. N 1. pp. 1-10.
12. Sheetal A., Singh R. A review of the chemistry of Schiff base metal complexes, examining their potential applications with medicinal value. *European Chemical Bulletin*. 2023. Vol. 12. N 6. pp. 124-137.
13. Khan T., Zehra S., Almas A., Fatima U. Medicinal Utility of Some Schiff Bases and their Complexes with First Transition Series Metals: A Review. *Oriental Journal of Chemistry*. 2021. Vol. 37. N 5. pp. 1051-1061.
14. Chaudhary A., Singh A. Schiff bases: An emerging potent class of pharmaceuticals. *International Journal of Current Research in Medical Sciences*. 2017. N 3. pp. 9-18
15. Ashor L., Majeed R.A., Al-Shemary R. Applications of biological of Azo-Schiff base ligand and its metal complexes and: A review. *MJPS*. 2021. Vol. 8. N 1. pp. 1-17.
16. Al-Shamry A., Khalaf M., EL-Lateef H., Yousef T. Development of New Azomethine Metal Chelates Derived from Isatin: DFT and Pharmaceutical Studies. *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 16. N 1. pp. 83-87.
17. Erdogan M., Yesildag A., Yildiz B., Tuzun B. Synthesis and characterization of some benzidine-based azomethine derivatives with molecular docking studies and anticancer activities. *Chemical Papers*. 2023. N 6. pp. 147-173.
18. Ebosie N., Ogwuegbu M., Onyedika G., Onwumere F. Biological and analytical applications of Schiff base metal complexes derived from salicylidene-4-aminoantipyrine and its derivatives: a review. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2021. Vol. 18. N 11. pp. 3145-3175.
19. More M.S., Joshi P.G., Mishra Y.K., Khanna P.K. Metal complexes driven from Schiff bases and semicarbazones for biomedical and allied applications: a review. *Materials Today Chemistry*. 2019. Vol. 14. pp. 100195-100204.
20. Sekar P., Kumar Sh., Raju S.K. A Review on Chemistry, Synthesis and Biological Applications of Chalcone-based Schiff Bases. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics*. 2023. Vol. 13. N 3. pp. 205-217.
21. Maihub A., El-Ajaily M. Synthesis Characterization and Biological Applications of Schiff Base Complexes Containing Acetophenone or Resemblance Compounds. *Academic Journal of Chemistry*. 2018. Vol. 3. N 6. pp. 46-59.
22. Bashir A., Siraj I.T. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Schiff Base Derived from the Reaction of 2-Thiophenecarboxaldehyde and Ethylenediamine and its Metal (II) Complexes. *ChemSearch Journal*. 2021. Vol. 12. N 1. pp. 143-148.

23. Majeed W., Bager Sh., Alsaheb S.A. Synthesis and Biological Study of Some Transition Metal Ions Complexes of Schiff-Mannich Base Derived from 2-Amino-5-Mercapto-1,3,4-Thiadiazole. *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. 2023. Vol. 6. pp. 789-802.
24. Mobinikhaledi A., Jabbarpour M., Hamta A. Synthesis of some novel and biologically active schiff bases bearing a 1,3,4-thiadiazole moiety under acidic and PTC conditions // *Journal of Chilean Chemical Society*. 2010. Vol. 56. N 3. pp. 812-814.
25. Unver J., Bektas E. Synthesis and Biological Activity of New Schiff Bases of Benzylideneamine Bearing Thiophene, 1,2,4-triazolone, 1,3,4-oxadiazole, Morpholine Moieties. *Letters in Drug Design and Discovery*. 2018. Vol. 15. N 7. pp. 706-712.
26. Halawa A., El-Gilil Sh., Bedaji A., Shaaban M. Synthesis, biological activity and molecular modeling study of new Schiff bases incorporated with indole moiety. *Z. Naturforsch. C.J. Biosci.* 2017. Vol. 72. N 11-12. pp. 467-475.
27. Bec A., Cindric M., Persoons L., Banjanac M. Novel Biologically Active N-Substituted Benzimidazole Derived Schiff Bases: Design, Synthesis, and Biological Evaluation. *Molecules*. 2023. Vol. 28. N 9. pp. 3720-3741.
28. Al-Sadoon P., Al-Rawi A., Al-Jiboury M., Al-Nama Kh. Preparation, Characterization and Biological Activities of some Unsymmetrical Schiff Bases Derived from m-phenylenediamine and their Metal Complexes. *Rafidain Journal of Sciences*. 2019. Vol. 28. N 2. pp. 23-36.
29. Iglesias A., Miranda-Soto V., Pompa-Monroy D., Martines-Ortiz J.G. Biological Activity of New Schiff Base Compounds Derived from Substituted 3-Aminopyrazoles, the Role of Pyrazole on Bioactivity. *Indian Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019. Vol. 81. N 2. pp. 515-524.

Информация об авторах

Э.Р. Бабаев – кандидат химических наук, в.н.с. лаборатории «Защитные органические соединения» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана;

Л.А. Мехдиева – докторант лаборатории «Смазочно-охлаждающие композиции» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана;

П.Ш. Мамедова – доктор химических наук, зав. лабораторией «Смазочно-охлаждающие композиции» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about authors

E.R. Babayev – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic compounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education;

L.A. Mehdiyeva – doctoral student of the laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

P.Sh. Mammadova – doctor of chemistry, head of laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Вафа Гидаят гызы Бабаева¹, Дурна Бабек гызы Агамалиева²

^{1,2}*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Вафа Гидаят гызы Бабаева,
nuraybabayeva2008@gmail.com*

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИМИДАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. Гетероциклические соединения являются ключевыми соединениями в синтезе целого ряда лекарственных препаратов. Среди таких производных, содержащих в своем составе гетероатом особо следует выделить имидазолы и их производные. Соединения имидазольной группы обладают высокой биоактивностью и находят широкое применение в фармакохимии и фармацевтической промышленности. В этой работе рассмотрено и дано научное обоснование биологической активности имидазолов и их производных.

Ключевые слова: биологическая активность, антибактериальные свойства, имидазолы, лекарственные препараты, грамм-положительные бактерии

Vafa H. Babayeva¹, Durna B. Agamaliyeva²

^{1,2}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Vafa H. Babayeva,
nuraybabayeva2008@gmail.com*

IMIDAZOLES AND THEIR DERIVATIVES AS ANTIFUNGAL DRUGS

Abstract. Imidazoles and their derivatives are widely used in pharmaceutical chemistry as starting components for the synthesis of a number of drugs. Among such pharmacological drugs, a special group consists of antifungal drugs. The work shows the results of research in the field of studying the antifungal properties of imidazoles and their derivatives.

Key words: imidazoles, antifungal drugs, antifungal properties, econazole, miconazole

Имидазол представляет собой плоское пятичленное гетероциклическое кольцо с атомом 3С и 2N, в кольце атомы N присутствуют в 1-м и 3-м положениях [1]. Имидазольное кольцо входит в состав нескольких важных натуральных продуктов, включая пурин, гистамин, гистидин и нуклеиновую кислоту. Производные имидазола заняли уникальное место в области медицинской химии. Включение имидазольного ядра является важной синтетической стратегией при открытии лекарств. Высокие терапевтические свойства препаратов имидазола побудили химиков-медиков синтезировать большое количество новых химиотерапевтических средств. Препараты имидазола расширили возможности лечения различных заболеваний в клинической медицине. Многочисленные методы синтеза имидазолов, а также их различные структурные реакции открывают огромные возможности в области медицинской химии.

Имидазол также известен как 1,3-дiazол. Он содержит два атома азота, из которых один азот несет атом водорода, а другой называется азотом пиррольного типа. Название имидазола было сообщено Артуром Рудольфом Ханчем в 1887 году [2]. 1,3-дiazол является амфотерным по своей природе, т.е. проявляет как кислотные, так и основные свойства. Это белое или бесцветное твердое вещество, хорошо растворимое в воде и других полярных растворителях. Из-за наличия положительного заряда на любом из двух атомов азота он

имеет две эквивалентные таутомерные формы. Имидазол был впервые назван глиоксалином, потому что первый синтез был осуществлен с помощью глиоксаля и аммиака. Это основное ядро некоторых природных продуктов, таких как гистидин, пурин, гистамин, структуры на основе ДНК и т. д. Среди различных гетероциклических соединений имидазол более известен благодаря своему широкому спектру химических и биологических свойств. Имидазол стал важным синтоном при разработке новых лекарств. Производные 1,3-диазола проявляют различную биологическую активность, такую как антибактериальная, антимикобактериальная, противовоспалительная, противоопухолевая, противодиабетическая, противоаллергическая, жаропонижающая, противовирусная, антиоксидантная, антиамебная, противогельминтная, противогрибковая и язвенная активность и т. д. сообщается в литературе. На рынке имеются различные примеры коммерчески доступных лекарств, содержащих 1,3-диазольное кольцо, таких как клемизол (антигистаминное средство), этонитазен (болеутоляющее средство), энвироксим (противовирусное средство), астемизол (антигистаминное средство), омепразол, пантопразол (противоязвенное средство), тиабендазол (противогельминтное), нокодазол (противинематодное), метронидазол, нитрозоимидазол (бактерицидное), мегазол (трипаноцидное), азатиоприн (противоревматоидный артрит), дакарбазин (болезнь Ходжкина), тинидазол, орнидазол (антипротозойное и антибактериальное) и др.

Целью работы [3] является обобщение опубликованных работ в области химии и биологической активности имидазола и его производных в течение последних лет.

Имидазолы являются ключевыми компонентами функциональных молекул, имеющих разнообразное применение [4]. Благодаря своим адаптивным свойствам в химии и фармакологии его производные в последние годы привлекли большое внимание. Быстрый рост медицинской химии на основе имидазола указывает на многообещающую и потенциальную терапевтическую ценность производных имидазола для лечения неизлечимых заболеваний. Целью этого обзора являются достижения в области фармакологической активности имидазола за последние годы, такие как противораковая, антиоксидантная, антибактериальная, противогрибковая, противовирусная, противотуберкулезная и противопаразитарная активность.

Таблица 1.

Биологически активные свойства имидазолов и их производных

Имидазолы и их свойства	Антиканцерные
	Антибактериальные
	Антифунгальные
	Антиоксидантные
	Антитуберкулезные
	Антивиральные

Сообщается [5], что различные имидазолсодержащие соединения были проверены на предмет их медицинской полезности в клинических испытаниях при ряде заболеваний. Быстрое распространение медицинской химии на основе имидазола предполагает многообещающую и потенциальную терапевтическую ценность производных имидазола для лечения неизлечимых заболеваний. Каркас ядра имидазола содержит три атома углерода и два атома азота с богатыми электронными характеристиками, которые отвечают за легкое связывание с различными ферментами, белками и рецепторами по сравнению с другими гетероциклическими кольцами. В этой работе авторы дают подробный обзор текущего состояния исследований соединений на основе имидазола с широким спектром биологической активности, включая противораковую, антимикробную, противовоспалительную, и их потенциальных механизмов, включая каталитическое ингибирование топоизомеразы II, киназу фокальной адгезии (ФАК), стабилизация ДНК с-МЫС G-квадруплекса и ингибирование киназы авроры. Кроме того, сообщалось о большом интересе к открытию новых соединений имидазола с антимикробными свойствами, которые

разрушают двухцепочечную спираль ДНК и ингибируют протеинкиназу. Кроме того, противовоспалительные механизмы производных имидазола включают ингибирование фермента ЦОГ-2, ингибирование дегрануляции нейтрофилов и образования активных форм кислорода. Этот системный обзор помогает разработать и обнаружить более мощные и эффективные соединения имидазола на основе зарегистрированных производных, их профилей ADME и показателей биодоступности, которые в совокупности способствуют развитию этого класса соединений.

Сиртуины представляют собой семейство эпигенетически модифицирующих ферментов класса III, участвующих в регуляции клеточных процессов путем удаления ацетильных групп из белков. Они полагаются на НАД⁺ как на кофермент, в отличие от классических HDAC (класс I, II и IV), активация которых зависит от Zn⁺, связывая их функцию с уровнями клеточной энергии. Существует семь изоформ сиртуина млекопитающих (SIRT1-7), каждая из которых расположена в разных субклеточных компартментах. Сиртуины действуют как главные регуляторы клеточного гомеостаза, реагируя на изменения доступности питательных веществ и энергетического статуса. Они играют жизненно важную роль в различных физиологических и патологических состояниях, что делает их перспективными терапевтическими мишенями для лечения различных заболеваний, включая рак, нейродегенеративные расстройства и метаболические заболевания. Высокие уровни SIRT6 участвуют в прогрессировании рака многих типов опухолей, и наши предыдущие исследования показали, что сиртуин 6 высоко экспрессируется в клетках НМРЛ, и его ингибирование потенциально способствует апоптозу и остановке клеточного цикла. SIRT6 стал многообещающей мишенью, и ингибиторы из природных и синтетических источников весьма оправданы [6]. Производные имидазола часто исследуются в качестве регуляторов сиртуинов из-за их способности взаимодействовать с сайтом связывания и модулировать их активность. Имидазол обеспечивает множество возможных замен в своем кольце и соседних атомах для разработки и синтеза производных с определенной целевой селективностью и улучшенными фармакокинетическими свойствами, оптимизируя разработку лекарств. Авторы статьи разработали производные на основе имидазола, которые потенциально ингибируют классические ферменты HDAC. Таким образом, авторы оценили ингибирующую сиртуин активность синтезированного ими соединения, состоящего из производных имидазола, и самое сильное ингибирование наблюдалось при использовании этил-2-[5-(4-хлорфенил)-2-метил-1-Н-имидазол-4-ила.] ацетат против Sirt6 по данным *in silico* и исследований экспрессии белка. Результаты авторов работы показали, что этил-2-[5-(4-хлорфенил)-2-метил-1-Н-имидазол-4-ил]ацетат может быть потенциальным новым ингибитором SIRT6.

Термин «Имидазол» приобрел значение в современном мире благодаря возможности изучения различных фармакологических препаратов. Важность термина «Имидазол» и его производных стала популярной в последние несколько лет благодаря синтезу новых фармацевтических препаратов и лечению различных заболеваний. Имидазольное кольцо содержится в ряде встречающихся в природе соединений и очень широко распространенных незаменимых аминокислот. L-гистидин и его производные обладают мощным фармакологическим эффектом. Пурины, присутствующие в живых системах, содержат имидазольное кольцо [7].

В работе [8] сообщается, что гетероциклические соединения играют важную роль в различных областях, одним из них является имидазол. Это универсальное соединение, используемое в фармацевтике. Молекулярная формула C₃H₄N₂, его используют для приготовления различных видов лекарств. Имидазол является структурной единицей многих наркотиков. Имидазол и его производные обладают противогрибковым, противомикробным, анальгезирующим, противовоспалительным, противотуберкулезным, противораковым, антикоагулянтным, антибактериальным, противовирусным, противодиабетическим, противомаларийным действием и т. д.

Имидазолы уже давно занимают особое место в химии гетероциклов, а их производные в последние годы вызвали интерес благодаря разнообразным химическим и фармакологическим особенностям [9]. Имидазол представляет собой биологически и фармацевтически важное азотсодержащее гетероциклическое кольцо. В результате исследователи заинтересовались молекулами имидазола. Ряд имидазольных препаратов был приготовлен и исследован для лечения различных заболеваний. Ввиду этого в работе авторы сообщают подробное описание методик синтеза различных имидазольных препаратов.

Нейродегенеративные заболевания НДЗ, такие как болезни Альцгеймера и Паркинсона, влияют на ткани и клетки головного мозга, что приводит к постоянным повреждениям, снижению качества жизни и угрозе жизни, хотя и достигнуты значительные успехи в понимании механизмов этих заболеваний и их патогенеза [10]. Таким образом, разработка эффективных методов лечения нейродегенеративных расстройств все еще остается сложной задачей. В этом отношении производные имидазола показали потенциал в качестве агента многоцелевого действия, обладающего многофункциональной биологической активностью по ограничению НДЗ. Имидазол представляет собой гетероциклическое соединение, особенности строения которого обеспечивают различную биологическую активность на основе заместителей. В этом обзоре обсуждается роль различных производных имидазола в качестве кандидатов для лечения НДЗ. Модификация имидазольного фрагмента была признана подходящей мультимишенью для лечения НДЗ. Авторы предполагают, что имидазол можно соответствующим образом модифицировать, чтобы увеличить его потенциал для применения в доклинических и клинических исследованиях лечения НДЗ.

Биологическая активность производных имидазола также была рассмотрена в работах [10-13].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shalini K., Sharma P., Nitin K. Imidazole and its biological activities: A review // *Der Chemica Sinica*. 2010. Vol. 1. N 3. pp. 36-47.
2. Siwach A., Verma P. Synthesis and therapeutic potential of imidazole containing compounds // *BMC Chemistry*. 2021. Vol. 15. N 1. pp. 12-17.
3. Reddy R., Malleswari K., Sreenivasulu G. Imidazole derivatives and its pharmacological activities // *International Journal of Research and Analytical Reviews*. 2022. Vol. 9. N 4. pp. 98-107.
4. Lakshmidhevi V.R., Reeraja D., Vinod B. Advanced Spectrum of Imidazole Derivatives in Therapeutics: A Review // *Journal of Chemical Review*. 2021. Vol. 5. N 3. pp. 241-262.
5. Alohhamdi S., Suliman R.S., Almutairi Kh. Imidazole as a Promising Medicinal Scaffold: Current Status and Future Direction // *Drug. Des. Devel. Ther.* 2021. Vol. 29. N 15. pp. 3289-3312.
6. Dindi U., Suhadha S., Al-Ghamdi S. In-Silico and In-Vitro Functional Validation of Imidazole Derivatives as Potential Sirtuin Inhibitor // *Front. Med.* 2023. Vol. 10. N 1. pp. 15-23.
7. Suvarna A. Imidazole and its derivatives and Importance in the Synthesis of Pharmaceuticals: A Review // *Research Journal of Chemical Sciences*. 2015. Vol. 5. N 10. pp. 67-72.
8. Kale S., Pawar R., Kale A. Imidazole, its derivatives and their importance – a review // *International Journal of Current Advanced Research*. 2016. Vol. 5. N 5. pp. 906-911.
9. Rani N., Singh R., Kumar P. Imidazole and Derivatives Drugs Synthesis: A Review // *Current Org. Synthesis*. 2023. Vol. 20. N 6. pp. 630-662.
10. Eliewi A.G., Al-Garawi Z., Kazzaz F. Multi target-directed imidazole derivatives for neurodegenerative diseases // *Journal of Physics Conference Series*. 2021. Vol. 1853. N 1. pp. 2066-2069.
11. Katke S.P. Imidazole: Chemistry, Synthesis, Properties, Industrial Applications and Biological and Medicinal Applications // *Environmental Science. An Indian Journal*. 2022. Vol. 19. N 1. pp. 257-267.

12. Tolomeu H., Fraga C. Imidazole: Synthesis, Functionalization and Physicochemical Properties of a Privileged Structure in Medicinal Chemistry // *Molecules*. 2023. Vol. 28. N 2. pp. 838-842.
13. Dave S., Sureja D. Imidazoles – synthesis, properties and biological activity // *Indian Journal of Chemistry*. 2022. N 3. pp. 415-419.

REFERENCES

1. Shalini K., Sharma P., Nitin K. Imidazole and its biological activities: A review // *Der Chemica Sinica*. 2010. Vol. 1. N 3. pp. 36-47.
2. Siwach A., Verma P. Synthesis and therapeutic potential of imidazole containing compounds // *BMC Chemistry*. 2021. Vol. 15. N 1. pp. 12-17.
3. Reddy R., Malleswari K., Sreenivasulu G. Imidazole derivatives and its pharmacological activities // *International Journal of Research and Analytical Reviews*. 2022. Vol. 9. N 4. pp. 98-107.
4. Lakshmidevi V.R., Reeja D., Vinod B. Advanced Spectrum of Imidazole Derivatives in Therapeutics: A Review // *Journal of Chemical Review*. 2021. Vol. 5. N 3. pp. 241-262.
5. Alohhamdi S., Suliman R.S., Almutairi Kh. Imidazole as a Promising Medicinal Scaffold: Current Status and Future Direction // *Drug. Des. Devel. Ther.* 2021. Vol. 29. N 15. pp. 3289-3312
6. Dindi U., Suhadha S., Al-Ghamdi S. In-Silico and In-Vitro Functional Validation of Imidazole Derivatives as Potential Sirtuin Inhibitor // *Front. Med.* 2023. Vol. 10. N 1. pp. 15-23.
7. Suvarna A. Imidazole and its derivatives and Importance in the Synthesis of Pharmaceuticals: A Review // *Research Journal of Chemical Sciences*. 2015. Vol. 5. N 10. pp. 67-72.
8. Kale S., Pawar R., Kale A. Imidazole, its derivatives and their importance – a review // *International Journal of Current Advanced Research*. 2016. Vol. 5. N 5. pp. 906-911.
9. Rani N., Singh R., Kumar P. Imidazole and Derivatives Drugs Synthesis: A Review // *Current Org. Synthesis*. 2023. Vol. 20. N 6. pp. 630-662.
10. Eliewi A.G., Al-Garawi Z., Kazzaz F. Multi target-directed imidazole derivatives for neurodegenerative diseases // *Journal of Physics Conference Series*. 2021. Vol. 1853. N 1. pp. 2066-2069.
11. Katke S.P. Imidazole: Chemistry, Synthesis, Properties, Industrial Applications and Biological and Medicinal Applications // *Environmental Science. An Indian Journal*. 2022. Vol. 19. N 1. pp. 257-267.
12. Tolomeu H., Fraga C. Imidazole: Synthesis, Functionalization and Physicochemical Properties of a Privileged Structure in Medicinal Chemistry // *Molecules*. 2023. Vol. 28. N 2. pp. 838-842.
13. Dave S., Sureja D. Imidazoles – synthesis, properties and biological activity // *Indian Journal of Chemistry*. 2022. N 3. pp. 415-419.

Фатима Давуд гызы Ганбарова¹, Эльдар Гусейнгулу оглу Мамедбейли²

^{1,2}*Институт Нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку*

*Автор, ответственный за переписку: Эльдар Гусейнгулу оглу Мамедбейли,
eldar_mamedbeyli@mail.ru*

О РОЛИ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ В РОСТЕ И РАЗВИТИИ РАСТЕНИЙ

Аннотация. В представленной статье показана роль органических кислот в процессах роста, развития, метаболизма растений и изучено их влияние на урожайность ряда сельскохозяйственных культур. Выявлено, что некоторые органические соединения, такие как карбоновые кислоты, обладают исключительными свойствами, необходимыми для функционирования растений и могут выполнять роль стимуляторов и регуляторов роста растений. В работе авторы показывают наиболее основные кислоты, способные выполнять подобные функции в растительных организмах.

Ключевые слова: кислоты растительных организмов, микроорганизмы, фитогормоны, регуляторы и стимуляторы роста растений, ризосфера

Fatima D. Qanbarova¹, Eldar Huseynqulu Mammadbayli¹

^{1,2}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Eldar Huseynqulu Mammadbayli
eldar_mamedbeyli@mail.ru*

ORGANIC ACIDS AS STIMULATORS OF PLANTS

Abstract. Authors of this work show that some carboxylic acids have some important properties in the processes of growth, development, and metabolism of plants and studies their effect on the yield of a number of agricultural crops. The metabolism of organic acids has been shown to be of fundamental importance at the cellular and whole plant levels. Examples of a number of basic phytohormones are given, among which some organic acids, such as abscisic acid, jasmonic acid, ascorbic acid, etc., are particularly prominent.

Keywords: organic acids, metabolism, phytohormones, plant growth regulators and stimulators, rhizosphere

Органические кислоты выполняют ряд очень важных функций в процессе формирования, роста и развития растений [1]. Предполагается, что некоторые такие кислоты, а также их функциональные производные (соли, амиды) участвуют во многих процессах, связанных с развитием растительных организмов, в частности, в процессах питания, дыхания, размножения и др. [2]. О до сих пор отсутствует конкретная концепция по определению роли кислот в жизнедеятельности растительных организмов. Авторы работы попытались объяснить эти процессы в свете теории происхождения и эволюции растительного мира. В указанном обзоре представлен механизм образования кислот органического происхождения, а также влияние внутренних и внешних факторов на протекание этого процесса. Также авторы делают попытку объяснения механизма адсорбции этих кислот в ризосфере.

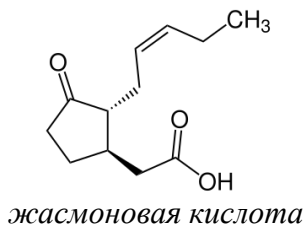
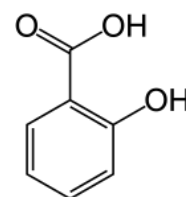
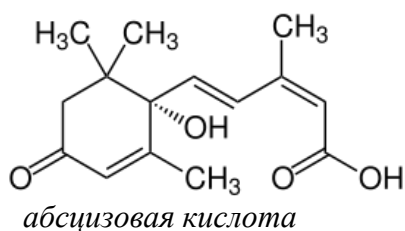
Такие же исследования были проведены авторами обзорной работы [3].

Показано [4], что метаболизм органических кислот имеет фундаментальное значение на клеточном уровне и на уровне всего растения. В последние годы повышенное внимание уделяется роли органических кислот в модуляции адаптации к сфере их обитания, в

частности, в процессах, связанных с жизнедеятельностью растительных организмов. В обзоре рассмотрены аспекты внутри- и внеклеточного формирования хелатных комплексов на основе ионов металлов и кислот. Рассмотрена роль металл-индуцированной секреции малата, цитрата и оксалата корнями различных видов растений во внеклеточном комплексообразовании тяжелых металлов и снижении их биодоступности для растений. Также рассмотрены возможные механизмы стимуляции поглощения металлов растениями под влиянием экзогенного внесения в почву органических кислот. Рассмотрена эффективность образования внутримолекулярных комплексов хелатного типа на основе указанных кислот и металлических ионов в связи с важностью этой стратегии в гипераккумуляторах и негипераккумуляторах для повышения толерантности к металлам у растений.

Отмечается [5], что фитогормоны являются регуляторами роста и развития растений, которые при различных видах стресса могут играть фундаментальную роль в адаптации и выживании растений. Некоторые из этих фитогормонов, такие как цитокинин, гиббереллин, салициловая кислота, ауксин и этилен, также продуцируются бактериями, стимулирующими рост растений (PGPB). Кроме того, PGPB высвобождает множество летучих органических соединений, которые, подобно бактериальным фитогормонам, модулируют физиологию и генетику растений. В этой работе авторы рассмотрели основные функции этих бактериальных фитогормонов при их взаимодействии с различными видами растений. Кроме того, обсуждаются самые последние достижения в области благотворного воздействия на рост растений фитогормонов, продуцируемых PGPB. Среди фитогормонов также органические кислоты типа:

:



Исследование [6] определяет потенциальную роль фитогормонов и других вторичных метаболитов, продуцируемых эндофитным грибом *Raecilomyces formosus* LWL1, в смягчении теплового стресса у риса японского сорта Dongjin. Рис японский выращивали в контролируемых камерных условиях с *P. formosus* LWL1 и без него в условиях отсутствия стресса (NS) и длительного теплового стресса (HS). Эндофитная ассоциация в условиях NS и HS значительно улучшала такие характеристики роста растений, как высота растений, сырая масса, сухая масса и содержание хлорофилла. Кроме того, *P. formosus* LWL1 защищал растения риса от HS по сравнению с контролем, о чем свидетельствует более низкий эндогенный уровень соединений, сигнализирующих о стрессе, таких как абсцизовая кислота (25,71%) и жасмоновая кислота (34,57%), а также увеличение общего содержания белка (18,76%-33,22%). Такие грибковые эндофиты могут быть полезны для устойчивого производства сельскохозяйственных культур при высоких температурах окружающей среды.

Благотворное влияние выделения органических кислот (ОА) из корней растений было впервые предложено как связанное с механизмом более эффективного использования фосфора гроздьями корней люпина белого (*Lupinus albus* L.), и в настоящее время эти эффекты широко приняты как плейотропные эффекты, что связано со стрессоустойчивостью

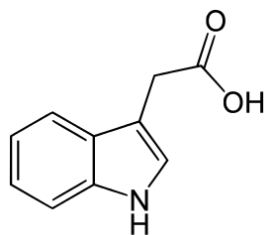
растений [7]. Выделенные ОА детоксифицируют ризотоксический алюминий, привлекают полезные бактерии для индуцирования системной устойчивости и изменяют архитектуру корней, усиливая фосфорное голодание. Выделение ОА, вероятно, оптимизировано в рамках экономии углерода и координировано регулируется другими характеристиками, которые аддитивно придают каждому фактору стресса. В этой работе авторы представили обзор молекулярной физиологии выделения ОА из корней, того, как растения активируют выделение ОА и как можно управлять этим выделением как специфической реакцией.

Пиролиноватая кислота (ПА) представляет собой водную дымную фракцию, образующуюся при пиролизе биомассы. Химический состав ПА из различной растительной биомассы изучен, но сообщения о метаболитах ПА и элементном профиле редки [8]. В этом исследовании авторы изучили метаболиты, элементные профили и связанную с ними химическую активность ПА, полученного из сосны белой (*Pinus strobus*) при 1100°C, по сравнению с аналогичной работой, выполненной в других местах с использованием другой биомассы при более низких температурах. ПА из биомассы *P. strobus* продемонстрировал более низкую электропроводность (2,05 мСм/см), соленость (1,03 г/л) и общее количество растворенных твердых веществ (1,42 г/л), но более высокое содержание OGrx ($9,35 \pm 0,06$) по сравнению с ПА из другого сырья. ПА *P. strobus* показал более высокую антиоксидантную активность, характеризующуюся повышенной активностью в этих процессах (49,46 мкг кверцетина/мл). Профилирование метаболитов методом прямой масс-спектрометрии с обращенно-фазовой жидкостной хроматографией-масс-спектрометрией (ДИ/ЖХ-МС/МС) выявило в общей сложности 156 метаболитов. В ПА обнаружено четыре (4) основных группы, включающие органические кислоты (90,87%), гексозу (8,60%), карнитин (0,3%) и фосфолипиды (0,24%). Анализ минеральных элементов показал, что ПА *P. strobus* содержит высокие концентрации азота (N), калия (K), кальция (Ca) и цинка (Zn), в то время как содержание натрия (Na) и следовых/тяжелых металлов присутствует в уровне ниже заявленного предела. Это исследование показывает, что *P. strobus* ПА является ценным продуктом, который можно использовать в сельском хозяйстве для улучшения роста и продуктивности растений в нормальных и экологически стрессовых условиях.

Сообщается [9], что фитогормоны – это органические соединения, которые в небольших количествах стимулируют, ингибируют или модифицируют физиологические процессы в растениях. Исследователи признали салициловую кислоту (СК) и жасмоновую кислоту (ЖК) потенциальными гормонами. Применение СК и ЖК может обеспечить толерантность к биотическим и абиотическим стрессам, таким как засоление, температурный стресс, стресс тяжелых металлов и т. д. Роль СК и ЖК в защите от абиотического стресса играет их способность индуцировать экспрессию генов, кодирующих белки. Низкая концентрация СК и ЖК, по-видимому, эффективна для повышения толерантности к стрессу за счет усиления физиологических процессов и улучшения толерантности к соли за счет воздействия на биохимические и молекулярные механизмы. Настоящий обзор дает представление о роли СК и ЖК в индукции различных физиологических реакций у растений в условиях засолевого стресса, а также обсуждает взаимодействие этих двух фитогормонов.

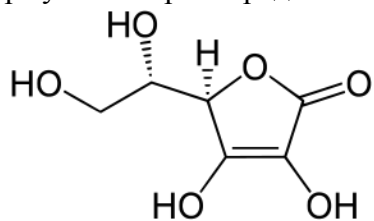
О значении органических кислот в процессах жизнедеятельности растений также было показано в работах [10-12].

Так, в работе [11] отмечается, что производство индолуксусной кислоты (ИУК) является основным свойством ризосферных бактерий, которое стимулирует и облегчает рост растений [11]. Настоящая работа посвящена выделению, характеристике и идентификации бактерий, продуцирующих индолуксусную кислоту, из ризосферной почвы. Из десяти изолятов, продуцирующих индолуксусную кислоту, пять были выбраны как эффективные продуценты. Оптимизация производства индолуксусной кислоты проводилась при различных культуральных условиях pH и температуры с различными компонентами среды, такими как углерод и азот.

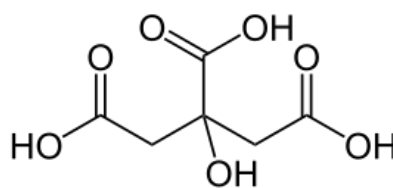


индолилуксусная кислота (гетероауксин)

В работе [12] исследована роль некоторых карбоновых кислот в процессах роста и развития растений, среди которых особо выделяют аскорбиновую и лимонную кислоты, структурные формулы которых представлены ниже:

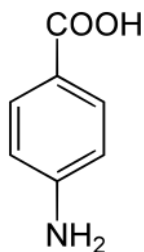


аскорбиновая кислота



лимонная кислота

Открытие экологически чистых и недорогих регуляторов роста растений (РГР) для важнейших сельскохозяйственных культур становится одной из ключевых проблем современного мирового сообщества [13]. Авторы этой работы рассматривают две важные органические единицы и их роль в процессах развития растений. Исследованные соединения обладают 3D-супрамолекулярной архитектурой с водородными связями и различной кристаллической упаковкой за счет образования одного гомосинтона и различных гетеросинтонов. Одним из таких соединений является *p*-аминобензойная кислота, структурная формула которой представлена ниже:



p-аминобензойная кислота

В работе [14] комплексным подходом изучена подвижность неорганического фосфора (Р) из твердой фазы почвы, а также микробной биомассы Р и дыхания при возрастающих дозах лимонной и щавелевой кислот в двух разных почвах с контрастным агрономическим статусом Р. Лимонная или щавелевая кислоты значительно повышали концентрацию Р в почвенном растворе при дозах более 2 ммоль/кг. Однако низкие дозы органических кислот (<2 ммоль/кг) были связаны с резким увеличением микробной биомассы Р, чего не наблюдалось при более высоких дозах. В обеих почвах обработка трехосновной лимонной кислотой привела к большему увеличению содержания Р в почвенном растворе, чем двухосновной щавелевой кислоты, что, вероятно, связано с быстрым разложением щавелевой кислоты в почвах. После уравнивания почв лимонной или щавелевой кислотами коэффициент распределения адсорбции в растворе (K_d) и константы скорости десорбции (k) уменьшались, тогда как наблюдалось увеличение времени реакции уравнивания раствора Р (T_c). Показано, что степень этого эффекта зависит как от почвы, так и от органических кислот. Эти результаты иллюстрируют критические пороги концентрации органических кислот, необходимые для мобилизации сорбированного и

осажденного фосфора, что дает новое понимание того, как экссудация органических кислот регулирует химико-микробные преобразования фосфора в почве.

Органические кислоты (ОА) играют центральную роль в клеточном метаболизме [15]. Многие реакции растений на стресс включают выделение ОА на границе раздела корней и почвы, что может улучшить поглощение почвенных минералов и устойчивость к токсичным металлам. Низкомолекулярные ОА из-за своей простой структуры широко изучены [16]. В этой работе авторы обсуждают традиционные роли ОА и некоторые новые роли в устойчивости растений к стрессу. ОА более универсальны в своей роли в устойчивости растений к стрессу и являются более эффективными хелатирующими агентами, чем другие кислоты, такие как аминокислоты. Экссудация корневого ОА играет важную роль в секвестрации углерода почвой. Эти функции являются ключевыми процессами в борьбе с изменением климата и содействии более устойчивому производству продуктов питания. Авторы работы кратко рассмотрели механизмы усиления биосинтеза, секреции и регуляции этих активностей при различных стрессах, а также описали трансгенные подходы, направленные на усиление продукции и секреции ОА. Постоянной темой ОА в биологии растений является их роль как «кислот», изменяющих рН, как «хелаторов», связывающих металлы, или как «источников углерода» для микробов. Авторами установлено, что эти многочисленные функции являются ключевыми факторами для понимания важной роли этих молекул в биологии стресса растений. Наконец, авторы обсуждают, как можно использовать функции ОА в ответах растений на стресс.

В работе [17] сообщается, что *Melastoma Malabathricum* L. (меластома) – древесное растение, накапливающее алюминий, произрастающее в тропиках Юго-Восточной Азии на кислых почвах с высоким содержанием алюминия (Al) и низким содержанием питательных веществ. Поскольку оксалат служит лигандом накопления Al в листьях меластомы, а цитрат – лигандом, связанным с транслокацией Al из корней в побеги, авторы работы исследовали роль органических кислот в адаптации меластомы к росту на этих почвах. Фосфорное голодание увеличивает концентрацию оксалатов в ризосфере, позволяя меластоме растворять нерастворимый фосфат алюминия в ризосфере. Повышенная доступность P и Al в ризосфере способствовала росту. В соке ксилемы концентрация цитрата увеличивалась с увеличением концентрации Al. Напротив, концентрации малата, сукцината и альфа-кетоглутарата в соке ксилемы уменьшались с увеличением концентрации Al, что позволяет предположить, что обработка Al повлияла на ферменты цикла трикарбоновых кислот.

Большие экономические затраты на борьбу с хлорозом у растений, а также определенным негативным воздействием комплексов железа типа хелатов на окружающую среду дали почву для разработки новых альтернативных методов и соединений для решения этой проблемы. В работе [18] для этой цели были использованы производные яблочной, лимонной и янтарной кислоты. Полученные экспериментальные данные показывают, что обработка листвы карбоксилатами (солями вышеуказанных кислот) может в некоторых случаях быть экологически чистой альтернативой хелатам Fe(III). Также обсуждается важность путей мобилизации Fe при разработке новых удобрений.

Отмечается [19], что растения, подвергшиеся стрессу, накапливают пролин и другие аминокислоты. Роль накопленных аминокислот в растениях варьируется от действия в качестве осмолита, регуляции транспорта ионов, модуляции открытия устьиц и детоксикации тяжелых металлов. Аминокислоты также влияют на синтез и активность некоторых ферментов, экспрессию генов и окислительно-восстановительный гомеостаз. Эти роли, которые играют аминокислоты, были критически изучены и рассмотрены в данной работе.

В последние десятилетия важность аминокислот в развитии растений и защите от стресса становится все более очевидной, вызывая растущий интерес к фундаментальной и прикладной науке о растениях [20]. В этой работе авторы представляют новые результаты исследований аминокислот и предлагают как можно более современную картину современных знаний об этом увлекательном аспекте физиологии растений. Помимо того, что

они являются строительными блоками для синтеза белка, многие аминокислоты, в том числе некоторые, не участвующие в синтезе белка, играют активную роль в развитии растений и участвуют в реакции растения на стрессы окружающей среды. Кроме того, аминокислоты служат предшественниками многих первичных и вторичных метаболитов и играют ключевую роль в питании человека либо в качестве источника нутрицевтических соединений, либо в качестве незаменимых пищевых компонентов. Действительно, девять из двадцати одной протеиногенной аминокислоты не могут синтезироваться у животных, включая человека, а три и более других не синтезируются в достаточных количествах для удовлетворения метаболических потребностей. Эти питательно незаменимые аминокислоты должны поступать из рациона, и наибольшая их доля поступает из растений. В отличие от человека и животных, растения сами синтезируют всю двадцать одну протеиногенную аминокислоту.

Обсуждение значимости карбоновых кислот для функционирования растительных организмов также рассматривалось в работах [21-24].

В наших исследованиях изучено влияние нефтяных кислот и их производных (солей, амидов) на стимулирующие ростовые свойства растений. Выявлена положительная динамика роста растений при добавлении небольших количеств этих кислот и показано их влияние на урожайность ряда сельскохозяйственных культур.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Buch M. A bibliography of organic acids in higher plants // *Agricultural Handbook*. 1969. N 164. pp. 3-62.
2. Jones D. Organic acids in the rhizosphere – a critical review // *Plant and Soil*. 1998. Vol. 205. pp. 25-44.
3. Macias-Benitez S., Garcia-Martinez A., Jimenez G. Rhizospheric Organic Acids as Biostimulants: Monitoring Feedbacks on Soil Microorganisms and Biochemical Properties // *Front Plant Sci*. 2020. Vol. 28. N 11. pp. 633-637.
4. Osmolovskaya N.G., Dung V., Kuchayeva L. The role of organic acids in heavy metal tolerance in plants // *Biological Communications*. 2018. Vol. 63. N 1. pp. 9-16.
5. Orozco-Mosqueda M., Santovo G., Glick B. Recent Advances in the Bacterial Phytohormone Modulation of Plant Growth // *Plants (Basel)*. 2023. Vol. 12. N 3, pp. 606-611.
6. Wagas M., Khan A.L., Shahzad R. Mutualistic fungal endophytes produce phytohormones and organic acids that promote japonica rice plant growth under prolonged heat stress // *J. Zhejiang Univ. Sci. B*. 2015. Vol. 16. N 12. pp. 1011-1018.
7. Linjie W., Kobayashi Y., Wasaki J. Organic acid excretion from roots: a plant mechanism for enhancing phosphorus acquisition, enhancing aluminum tolerance, and recruiting beneficial rhizobacteria // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2018. Vol. 64. N 6. pp. 1-8.
8. Ofoe R., Gunupuru L., Abbey L. Metabolites, elemental profile and chemical activities of *Pinus strobus* high temperature-derived pyroligneous acid // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2022. Vol. 9. pp. 85-92.
9. Iqbal Khan M., Syeed Sh., Nazar R. An Insight into the Role of Salicylic Acid and Jasmonic Acid in Salt Stress Tolerance // Chapter 19 in book *Phytohormones and Abiotic Stress Tolerance in Palnts*. 2012. pp. 277-300.
10. Mhlongo M., Piater U., Steenkamp P. Concurrent Metabolic Profiling and Quantification of Aromatic Amino Acids and Phytohormones in *Solanum lycopersicum* Plants Responding to *Phytophthora capsici* // *Metabolites*. 2020. Vol. 10. N 11. pp. 466-472.
11. Mohite Bh. Isolation and characterization of indole acetic acid (IAA) producing bacteria from rhizospheric soil and its effect on plant growth // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2013. Vol. 13. N 3. pp. 638-649.
12. Sukontaprapun B., Charoenkiatkul S., Thiyajai P. Key Organic Acids in Indigenous Plants in Thailand // *American Journal of Plant Sciences*. 2019. Vol. 10. N 10. pp. 648-673.

13. Sumalan R.L., Croitor L., Petric M. p-Aminobenzoate Organic Salts as Potential Plant Growth Regulators for Tomatoes // *Molecules*. 2020. Vol. 25. N 7. pp. 1635-1641.
14. Menezes-Blackburn D., Paredes C., Zhang H. Organic Acids Regulation of Chemical–Microbial Phosphorus Transformations in Soils // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 21. pp. 11521-11531.
15. Panchal P., Miller A.J., Giri J. Organic acids: versatile stress-response roles in plants // *J. Exp. Bot.* 2021. Vol. 72, N 11, pp. 4038-4052.
16. Khan E.A., Yadav S., Hamdino A. Chapter 13 - Role of low molecular organic acids in regulating physiological and molecular aspects of plants under abiotic stress // in book *The Role of Growth Regulators and Phytohormones in Overcoming Environmental Stress*. 2023. pp. 289-315.
17. Watanabe T., Osaki M. Role of organic acids in aluminum accumulation and plant growth in *Melastoma malabathricum* // *Tree Physiol.* 2002. Vol. 22. N 11. pp. 785-792.
18. Saavedra T., Gama F., Rodrigues M.A. Effects of foliar application of organic acids on strawberry plants // *Plant Physiology and Biochemistry*. 2022. Vol. 188. N 10. pp. 12-20.
19. Rai V.K. Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses // *Biologiya Plantarum*. 2002. Vol. 45. pp. 481-487.
20. Trovato M., Funck D., Forlani G. Editorial: Amino Acids in Plants: Regulation and Functions in Development and Stress Defense // *Sec Plant Metabolism and Chemodiversity*. 2021. Vol. 12. pp. 311-318.
21. Guan X-L., Wu X-Q., Jian R-Y. Characteristics of Organic Acid Secretion Associated with the Interaction between *Burkholderia multivorans* WS-FJ9 and Poplar Root System // *Biomed. Res. Int.* 2018. Vol. 31. pp. 961-972.
22. El-Sayed Y.S., Hagab R. Effect of Organic Acids and Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) on Biochemical Content and Productivity of Wheat under Saline Soil Conditions Soad // *Middle East Journal of Agricultural Research*. 2020. Vol. 9. N 2. pp. 227-242.
23. Huang X-Y., Wang C-K., Zhao Y-W. Mechanisms and regulation of organic acid accumulation in plant vacuoles // *Horticulture Research*. 2021. Vol. 8. N 1. pp. 227-236
24. Vyas P., Gulati A. Organic acid production in vitro and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent *Pseudomonas* // *BMC Microbiol.* 2009. Vol. 22. N 9. pp. 174-179.

REFERENCES

1. Buch M. A bibliography of organic acids in higher plants // *Agricultural Handbook*. 1969. N 164. pp. 3-62.
2. Jones D. Organic acids in the rhizosphere – a critical review // *Plant and Soil*. 1998. Vol. 205. pp. 25-44.
3. Macias-Benitez S., Garcia-Martinez A., Jimenez G. Rhizospheric Organic Acids as Biostimulants: Monitoring Feedbacks on Soil Microorganisms and Biochemical Properties // *Front Plant Sci*. 2020. Vol. 28. N 11. pp. 633-637.
4. Osmolovskaya N.G., Dung V., Kuchayeva L. The role of organic acids in heavy metal tolerance in plants // *Biological Communications*. 2018. Vol. 63. N 1. pp. 9-16.
5. Orozco-Mosqueda M, Santovo G., Glick B. Recent Advances in the Bacterial Phytohormone Modulation of Plant Growth // *Plants (Basel)*. 2023. Vol. 12. N 3. pp. 606-611.
6. Wagas M., Khan A.L., Shahzad R. Mutualistic fungal endophytes produce phytohormones and organic acids that promote japonica rice plant growth under prolonged heat stress // *J. Zhejiang Univ. Sci. B*. 2015. Vol. 16. N 12. pp. 1011-1018.
7. Linjie W., Kobayashi Y., Wasaki J. Organic acid excretion from roots: a plant mechanism for enhancing phosphorus acquisition, enhancing aluminum tolerance, and recruiting beneficial rhizobacteria // *Soil Science and Plant Nutrition*. 2018. Vol. 64. N 6. pp. 1-8.
8. Ofoe R., Gunupuru L., Abbey L. Metabolites, elemental profile and chemical activities of *Pinus strobus* high temperature-derived pyroligneous acid // *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*. 2022. Vol. 9. pp. 85-92.

9. Iqbal Khan M., Syeed Sh., Nazar R. An Insight into the Role of Salicylic Acid and Jasmonic Acid in Salt Stress Tolerance // Chapter 19 in book *Phytohormones and Abiotic Stress Tolerance in Palnts*. 2012. pp. 277-300.
10. Mhlongo M., Piater U., Steenkamp P. Concurrent Metabolic Profiling and Quantification of Aromatic Amino Acids and Phytohormones in *Solanum lycopersicum* Plants Responding to *Phytophthora capsici* // *Metabolites*. 2020. Vol. 10. N 11. pp. 466-472.
11. Mohite Bh. Isolation and characterization of indole acetic acid (IAA) producing bacteria from rhizospheric soil and its effect on plant growth // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. 2013. Vol. 13. N 3. pp. 638-649.
12. Sukontaprapun B., Charoenkiatkul S., Thiyajai P. Key Organic Acids in Indigenous Plants in Thailand // *American Journal of Plant Sciences*. 2019. Vol. 10. N 10. pp. 648-673.
13. Sumalan R.L., Croitor L., Petric M. p-Aminobenzoate Organic Salts as Potential Plant Growth Regulators for Tomatoes // *Molecules*. 2020. Vol. 25. N 7. pp. 1635-1641.
14. Menezes-Blackburn D., Paredes C., Zhang H. Organic Acids Regulation of Chemical-Microbial Phosphorus Transformations in Soils // *Environ. Sci. Technol.* 2016. Vol. 50. N 21. pp. 11521-11531.
15. Panchal P., Miller A.J., Giri J. Organic acids: versatile stress-response roles in plants // *J. Exp. Bot.* 2021. Vol. 72. N 11. pp. 4038-4052.
16. Khan E.A., Yadav S., Hamdino A. Chapter 13 - Role of low molecular organic acids in regulating physiological and molecular aspects of plants under abiotic stress // in book *The Role of Growth Regulators and Phytohormones in Overcoming Environmental Stress*. 2023. pp. 289-315.
17. Watanabe T., Osaki M. Role of organic acids in aluminum accumulation and plant growth in *Melastoma malabathricum* // *Tree Physiol.* 2002. Vol. 22. N 11. pp. 785-792.
18. Saavedra T., Gama F., Rodrigues M.A. Effects of foliar application of organic acids on strawberry plants // *Plant Physiology and Biochemistry*. 2022. Vol. 188. N 10. pp. 12-20.
19. Rai V.K. Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses // *Biologiya Plantarum*. 2002. Vol. 45. pp. 481-487.
20. Trovato M., Funck D., Forlani G. Editorial: Amino Acids in Plants: Regulation and Functions in Development and Stress Defense // *Sec Plant Metabolism and Chemodiversity*. 2021. Vol. 12. pp. 311-318.
21. Guan X-L., Wu X-Q., Jian R-Y. Characteristics of Organic Acid Secretion Associated with the Interaction between *Burkholderia multivorans* WS-FJ9 and Poplar Root System // *Biomed. Res. Int.* 2018. Vol. 31. pp. 961-972.
22. El-Sayed Y.S., Hagab R. Effect of Organic Acids and Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) on Biochemical Content and Productivity of Wheat under Saline Soil Conditions Soad // *Middle East Journal of Agricultural Research*. 2020. Vol. 9. N 2. pp. 227-242.
23. Huang X-Y., Wang C-K., Zhao Y-W. Mechanisms and regulation of organic acid accumulation in plant vacuoles // *Horticulture Research*. 2021. Vol. 8. N 1. pp. 227-236.
24. Vyas P., Gulati A. Organic acid production in vitro and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent *Pseudomonas* // *BMC Microbiol.* 2009. Vol. 22. N 9. pp. 174-179.

Информация об авторах

Э.Г. Мамедбейли – доктор химических наук, зав. лабораторией «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана;

Ф.Д. Ганбарова – докторант, научный сотрудник лаборатории «Синтез и технология биологически активных химических соединений» Института нефтехимических процессов НАН Азербайджана.

Information about authors

E.H. Mammadbayli – doctor of chem. sciences, head of the laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan;

F.D. Qanbarova – doctoral students scientific reesearcher of laboratory "Synthesis and technology of biologically active chemical compounds" Institute of Petrochemical Processes of the National Academy of Sciences of Azerbaijan.

Гюнай Заман гызы Гейдарли¹, Чингиз Князь оглу Расулов², Гюльшан Джаббар гызы Гасанова³

*^{1,2,3}Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Гюнай Заман гызы Гейдарли,
heyderligunay6@gmail.com*

О ПРИМЕНЕНИИ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ

Аннотация. В представленной работе показаны некоторые закономерности реакции ацилирования фенолов и их функционально-замещенных производных в присутствии различных катализаторов. Сообщаются результаты исследований реакции ацилирования фенолов в присутствии катализаторов различного типа и описаны результаты собственных исследований авторов

Ключевые слова: фенолы, ацилирование, ацидирующие агенты, С-ацилирование, ацильная группа, катализаторы

Gunay Zaman Heydarli¹, Chingiz Knyaz Rasulov², Gulshan Jabbar Gasanova³

*^{1,2,3}Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Gunay Zaman Heydarli,
heyderligunay6@gmail.com*

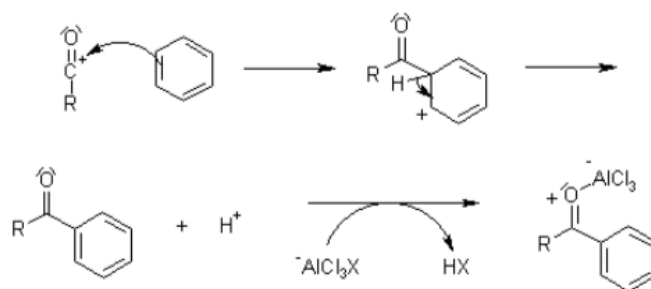
ON THE APPLICATION OF SOME CATALYSTS IN THE ACYLATION REACTION OF PHENOLS

Abstract. The presented work shows some patterns of the acylation reaction of phenols and their functionally substituted derivatives in the presence of various catalysts. The results of studies of the acylation reaction of phenols in the presence of various types of catalysts are reported and the results of the authors' own studies are described

Keywords: phenols, acylation, acidifying agents, C-acylation, acyl group, catalysts

Ацилирование, также иногда называемое алканоилированием, представляет собой химический процесс, при котором ацильная группа присоединяется к соединению или молекуле. Ацильная группа обеспечивается соединением, которое называется ацилирующим агентом. Как правило, в качестве ацилирующих агентов в основном используются ацилгалогениды. Это связано с тем, что ацилгалогениды образуют сильные электрофилы при обработке некоторыми металлическими катализаторами. Механизм реакции ацилирования основан на электрофильном ароматическом замещении. Реакция в основном включает замещение нуклеофилом (донором электронов) электрофильной карбонильной группы (C=O) производного карбоновой кислоты. Замещение обычно протекает по реакции присоединения-отщепления. Хотя существует несколько типов ацилирующих реагентов, двумя наиболее распространенными реагентами, вызывающими ацилирование, являются галогенангидриды (X = Cl, Br) и ангидриды (X = OCOR).

Реакция ацилирования по механизму Фриделя-Крафтса включает образование комплекса между кислотой Льюиса и атомом хлора из молекулы хлорангидрида. Ион ацилия образуется при разрыве связи C-Cl комплекса. Ион ацилия имеет положительный заряд на углероде и стабилизирован резонансом. Этот ион ацилия действует как электрофил и реагирует с ареном с образованием моноацилированного продукта (арилкетона).



Механизмы и некоторые закономерности реакции ацилирования фенолов были неоднократно рассмотрены в исследованиях [1-3]. Целью этой статьи было рассмотрение некоторых особенностей реакции ацилирования фенолов и их производных на основе результатов исследований. Так, в работе [4] описано эффективное ацетилирование бензиловых спиртов и фенолов в условиях отсутствия растворителей при комнатной температуре в присутствии менее токсичного, легкодоступного и недорогого катализатора ZnCl₂ с использованием уксусного ангидрида или ацетилхлорида в качестве ацетилирующего агента. При сравнительном исследовании этих двух ацетилирующих агентов ацетилхлорид оказался лучшим ацетилирующим агентом.

В работе [5] разработан метод на катализаторе 10% Ni/SiO₂ ацетилирования фенола, замещенных фенолов, нафтолов в мягких жидкофазных условиях с получением ароматических эфиров с максимальными конверсиями 50–80% и селективностью 100%. Катализатор продемонстрировал замечательную возможность повторного использования до 4 циклов. Эта методология является экологически чистой и экономичной, поскольку катализаторы Ni/SiO₂ не проявляют потери активности (первый отчет об ацетилировании замещенных фенолов в сложные эфиры с использованием 10% катализатора Ni/SiO₂).

Показано [6], что оксид меди (II) эффективно катализирует хемоселективное ацилирование и бензоилирование спиртов, фенолов и аминов стехиометрическим количеством ацетилхлорида и бензоилхлорида в условиях отсутствия растворителя и при комнатной температуре. Преимуществом является замечательная селективность в мягких и нейтральных условиях, короткое время реакции, многократный, коммерчески доступный и недорогой катализатор.

Следовое количество цинковой пыли может способствовать мгновенному количественному ацилированию большого количества функционализированных фенолов, тиофенолов, аминов и спиртов ацилхлоридами в условиях без растворителей при температуре 25°C. Катализатор можно восстановить и переработать, что делает эту процедуру потенциально полезной для промышленного применения [7].

Аммониевую соль 12-вольфрамофосфорной кислоты использовали для ацетилирования различных спиртов, фенолов и аминов в условиях отсутствия растворителей при 30 °C [8]. Этот метод показал преимущественную селективность ацетилирования аминогруппы в присутствии гидроксильной группы. В данных условиях наблюдалось C-ацилирование. Метод прост, удобен и экологичен, поскольку предполагает стехиометрическое использование ацетилирующего агента. Было обнаружено, что катализатор можно использовать повторно в течение пяти циклов без заметной потери активности.

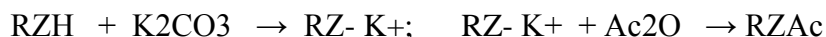
В работе [9] различные сложные эфиры и амиды были синтезированы в одном реакторе с выходами от умеренных до превосходных путем реакции спиртов, фенолов или аминов с промежуточным соединением ацилоксифосфония, полученным из диацетоксиидбензола и йода, в присутствии трифенилфосфина с последующей обработкой триэтиламинном.

Сообщается [10], что нитрат кобальта эффективно катализирует ацилирование и бензоилирование спиртов и фенолов стехиометрическим количеством ацетилхлорида и

бензоилхлорида в условиях отсутствия растворителей и при комнатной температуре. Преимуществом является замечательная селективность в мягких и нейтральных условиях, короткое время реакции, возможность повторного использования, коммерческая доступность и недорогой катализатор.

В работе [11] авторы представляют новый и практичный метод синтеза некоторых орто-С-ацилированных моно- и дигидроксиароматических фрагментов. Реакция Фриделя–Крафтса с фенольными субстратами проведена в присутствии хлорида цинка, нанесенного на оксид алюминия в качестве катализатора, и карбоновых кислот в качестве ацилирующих агентов и приводит к региоселективному орто-С-ацилированию соединений по фенольной гидроксильной группе. Реакция протекает гладко при микроволновом облучении с широким спектром исходных веществ. Эта реакция дает доступ к множеству ацилированных соединений с высоким выходом и в отсутствие растворителя за счет использования более активного и стабильного твердого катализатора. Кроме того, эта реакция протекает с высокой региоселективностью в орто-положении и совместима с другими известными методами. Полученные гидроксиарилкетоны охарактеризованы и подтверждены физическими и спектроскопическими данными.

Был разработан общий, мягкий и эффективный метод синтеза эфиров и тиоэфиров [12]. Процесс протекает с использованием иодида тетра-н-бутиламония (ТВАИ) в качестве катализатора межфазного переноса и в присутствии карбоната калия (K_2CO_3). Обработкой спиртов, фенолов и тиолов уксусным ангидридом был получен широкий спектр сложных и тиоэфиров с высокими выходами и в подходящее время. Реакции ацилирования ряда спиртов, фенолов и тиолов уксусным ангидридом показали, что карбонат калия является удобным и эффективным катализатором синтеза сложных и тиоэфиров. Это мягкий, общий и практичный метод синтеза эфиров и тиоэфиров с высокими выходами и селективностью. Реакция протекает в среде растворителя ДМСО (диметилсульфоксида) при 500С в течение 115-540 мин. с использованием ТВАИ по нижеприведенной схеме:



где R – алкил, арил; Z = O,S. Выход аддуктов составил 67-88 %.

Каталитическое количество ацетилацетоната рутения (III) (2 мол%) $[Ru(acac)_3]$ обеспечивает ацетилирование фенолов, спиртов и аминов без растворителя при температуре окружающей среды с хорошими и отличными выходами. Более того, катализатор можно было восстановить и повторно использовать по меньшей мере три раза без значительной потери выхода [13].

N,N,N1,N1-тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) действует как простой, мягкий и эффективный катализатор ацилирования спиртов, фенолов и тиолов при комнатной температуре и в отсутствие растворителя [14]. Реакция ацилирования уксусным ангидридом и бензойным ангидридом протекает с выходом от хорошего до превосходного в присутствии ТМЭДА в качестве катализатора.

Серия экологически чистых твердых кислотных катализаторов, в том числе; НРА Прейсслера, Уэллса-Даусена и Кеггина использовались в качестве катализаторов ацетилирования спиртов, фенолов и салициловой кислоты уксусным ангидридом [15]. Проведено сравнение эффективности различных форм гетерополиоксидов в присутствии уксусного ангидрида в качестве ацетилирующего агента при ацетилировании салициловой кислоты. Во всех случаях наилучшие условия наблюдались при использовании препарата Прейсслера в качестве катализатора.

Сообщается [16], что аксиально-хиральные фенолы являются привлекательными мишенями в органическом синтезе. Этот фрагмент занимает центральное место во многих натуральных продуктах и широко используется в качестве предшественников или непосредственно в качестве хиральных лигандов и катализаторов. Несмотря на их полезность, для их синтеза с высокой энантиочистотой доступно лишь несколько простых

каталитических методов. В этой работе исследуется атропо-селективное ацилирование ряда симметричных биарилдиолов с использованием катализа изотиомочевинны. Исследования на модельном субстрате биарилдиола показывают, что высокий уровень продукта, наблюдаемый в этом процессе, является результатом двух последовательных энантиоселективных реакций, состоящих из начальной энантиоселективной десимметризации в сочетании со вторым хироаблативным кинетическим разрешением. Распространение этого процесса на ряд субстратов, включая сложный тетраортозамещенный биарилдиол, привело к получению сильно энантиообогащенных продуктов (14 примеров, до 98:2 эр), при этом либо HyperVTM, либо VTM были идентифицированы как оптимальный катализатор в зависимости от характера замещения внутри субстрат. Расчеты были использованы для понимания факторов, которые приводят к высокому энантиоконтролю в этом процессе, с сохранением планарности для максимизации взаимодействия 1,5-S...O внутри ключевого промежуточного ациламмония, определенного как основная особенность, определяющая атропо-селективное ацилирование и таким образом, энантиоселективность продукта.

В наших исследованиях была изучена реакция ацилирования циклоалкилзамещенных фенолов уксусной кислотой и ее ангидридом в присутствии наноразмерного хлорида цинка. Показано преимущества применения наноразмерного катализатора для достижения более высоких выходов и селективности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Захарова В.Г., Кавардина В.А. Перегруппировка Фриса и ацилирование по Фриделю-Крафтсу // Матер. конф. «Поколение будущего: взгляд молодых ученых-2019». Курск. 2019. С. 20-22.
2. Маматкулов Н.Н. Влияние соотношения реагентов и катализатора на выход реакции хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов // *Universum. Химия и биология*. 2021. № 4. С. 82-89.
3. Нехорошев В.П. Синтез пиромеллитовых индикаторов для трассерных исследований // Матер. конф. «Безопасный Север: чистая Арктика». Сургут. 2019. С. 23-24.
4. Yadav P., Lagarkba R., Baila Z. Comparative Study of Acetylation of Alcohols and Phenols with Different Acetylating Agents Using Zinc Chloride as Catalyst Under Solvent Free Conditions at Room Temperature // *Asian Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 22. N 7. pp. 5155-5158.
5. Alam M., Rahman A., Alandis N. Ni/Silica catalyzed acetylation of phenols and naphthols. An eco-friendly approach // *Arabian Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 7. pp. 53-56.
6. Meshram G.A., Patil V.D. Chemoselective Acylation and Benzoylation of Alcohols, Phenols and Amines using Copper Oxide under Solvent Free Condition // *Inter. Journal of Chem. Sci.* 2008. Vol. 6. N 3. pp. 1315-1323.
7. Afzal M.P., Reddy M., Krishnappa M. Zinc dust: An extremely active and reusable catalyst in acylation of phenols, thiophenol, amines and alcohols in a solvent-free system // *European Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 4. pp. 387-390.
8. Satam J., Jayaram R. Acetylation of alcohols, phenols and amines using ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid: Environmentally benign method // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 19. N 14. pp. 2365-2370.
9. Zhou Q-Z., Chun H-L., Chen Z-C. Novel acylation of alcohols, phenols and amines with diacetoxyiodobenzene in the presence of iodine and triphenylphosphine // *Chin. J. Org. Chem.* 2008. Vol. 28. N 6. pp. 1097-1101.
10. Patil V., Priyanka R., Jaymala P. Efficient Acylation and Benzoylation of Alcohols and Phenols Using Cobalt Nitrate under Solvent-Free Condition // *IUP Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 3. N 1. pp. 42-50.
11. Naeimi H., Amini A., Moradian M. Regioselective direct ortho C-acylation of phenol and naphthol derivatives catalyzed by modified ZnCl₂ on Al₂O₃ as catalyst under solvent-free and microwave conditions // *Organic Chemistry Frontiers*. 2014. Vol. 1. N 4. pp. 415-421.

12. Kazemi M., Kohzadi H., Noori Z. Potassium carbonate: a highly efficient catalyst for the acylation of alcohols, phenols and thiols under mild conditions // *Iranian Chemical Communications*. 2014. Vol. 2. N 1. pp. 1-81.
13. Varala R., Nasreen A., Adapa S. Ruthenium(III) acetylacetonate [Ru(acac)₃] – An efficient recyclable catalyst for the acetylation of phenols, alcohols, and amines under neat conditions // *Canadian Journal of Chemistry*. 2007. Vol. 85. N 2. pp. 148-152.
14. Kadam S., Lee H-B., Sung S-K. TMEDA: Efficient and Mild Catalyst for the Acylation of Alcohols, Phenols and Thiols under Solvent-free Condition // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2009. Vol. 30. N 5. pp. 1071-1076.
15. Heravi M., Bebbahami F., Banioharram F. Acetylation of alcohols, phenols and salicylic acid by heteropoly acids in acetic anhydride: A green and eco-friendly protocol for synthesis of acetyl salicylic acid (Aspirin) // *ARKIVOC*. 2007. Vol. 16. pp. 123-131.
16. Munday E., Grove M., Feoktistova T. Isothiourea-Catalyzed Atropselective Acylation of Biaryl Phenols via Sequential Desymmetrization/Kinetic Resolution // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2020. Vol. 59. N 20. pp. 7897-7905.

REFERENCES

1. Захарова В.Г., Кавардина В.А. Перегруппировка Фриса и ацилирование по Фриделю-Крафтсу // Матер. конф. «Поколение будущего: взгляд молодых ученых-2019». Курск. 2019. С. 20-22.
2. Маматкулов Н.Н. Влияние соотношения реагентов и катализатора на выход реакции хлорацетилирования фенола и изомерных крезолов // *Universum. Химия и биология*. 2021. № 4. С. 82-89.
3. Нехорошев В.П. Синтез пиромеллитовых индикаторов для трассерных исследований // Матер. конф. «Безопасный Север: чистая Арктика». Сургут. 2019. С. 23-24.
4. Yadav P., Lagarkba R., Baila Z. Comparative Study of Acetylation of Alcohols and Phenols with Different Acetylating Agents Using Zinc Chloride as Catalyst Under Solvent Free Conditions at Room Temperature // *Asian Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 22. N 7. pp. 5155-5158.
5. Alam M., Rahman A., Alandis N. Ni/Silica catalyzed acetylation of phenols and naphthols. An eco-friendly approach // *Arabian Journal of Chemistry*. 2014. Vol. 7. pp. 53-56.
6. Meshram G.A., Patil V.D. Chemoselective Acylation and Benzoylation of Alcohols, Phenols and Amines using Copper Oxide under Solvent Free Condition // *Inter. Journal of Chem. Sci.* 2008. Vol. 6. N 3. pp. 1315-1323.
7. Afzal M.P., Reddy M., Krishnappa M. Zinc dust: An extremely active and reusable catalyst in acylation of phenols, thiophenol, amines and alcohols in a solvent-free system // *European Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 4. pp. 387-390.
8. Satam J., Jayaram R. Acetylation of alcohols, phenols and amines using ammonium salt of 12-tungstophosphoric acid: Environmentally benign method // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 19. N 14. pp. 2365-2370.
9. Zhou Q-Z., Chun H-L., Chen Z-C. Novel acylation of alcohols, phenols and amines with diacetoxyiodobenzene in the presence of iodine and triphenylphosphine // *Chin. J. Org. Chem.* 2008. Vol. 28. N 6. pp. 1097-1101.
10. Patil V., Priyanka R., Jaymala P. Efficient Acylation and Benzoylation of Alcohols and Phenols Using Cobalt Nitrate under Solvent-Free Condition // *IUP Journal of Chemistry*. 2010. Vol. 3. N 1. pp. 42-50.
11. Naeimi H., Amini A., Moradian M. Regioselective direct ortho C-acylation of phenol and naphthol derivatives catalyzed by modified ZnCl₂ on Al₂O₃ as catalyst under solvent-free and microwave conditions // *Organic Chemistry Frontiers*. 2014. Vol. 1. N 4. pp. 415-421.
12. Kazemi M., Kohzadi H., Noori Z. Potassium carbonate: a highly efficient catalyst for the acylation of alcohols, phenols and thiols under mild conditions // *Iranian Chemical Communications*. 2014. Vol. 2. N 1. pp. 1-81.

13. Varala R., Nasreen A., Adapa S. Ruthenium(III) acetylacetonate [Ru(acac)₃] – An efficient recyclable catalyst for the acetylation of phenols, alcohols, and amines under neat conditions // Canadian Journal of Chemistry. 2007. Vol. 85. N 2. pp. 148-152.

14. Kadam S., Lee H-B., Sung S-K. TMEDA: Efficient and Mild Catalyst for the Acylation of Alcohols, Phenols and Thiols under Solvent-free Condition // Bulletin of the Korean Chemical Society. 2009. Vol. 30. N 5. pp. 1071-1076.

15. Heravi M., Bebahami F., Banioharram F. Acetylation of alcohols, phenols and salicylic acid by heteropoly acids in acetic anhydride: A green and eco-friendly protocol for synthesis of acetyl salicylic acid (Aspirin) // ARKIVOC. 2007. Vol. 16. pp. 123-131.

16. Munday E., Grove M., Feoktistova T. Isothiourea-Catalyzed Atropselective Acylation of Biaryl Phenols via Sequential Desymmetrization/Kinetic Resolution // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2020. Vol. 59. N 20. pp. 7897-7905.

Информация об авторах

Г.З. Гейдарли – докторант лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Ч.К. Расулов – доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Г.Д. Гасанова – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана

Information about authors

G.Z. Heydarli – Doctoral Student of the laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

Ch.K. Rasulov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

G.J. Hasanova – candidate of chemical sciences, leading researcher. Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Фидан Сахиб гызы Гурбанова¹, Ариф Гасан оглу Гасанов², Гасым Зульфали оглу Гусейнов³

^{1,2}*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан*

³*Бакинский государственный университет, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Ариф Гасан оглу Гасанов,
fidannkpi@gmail.com*

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКЦИИ ГИДРОТИИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Аннотация. Реакция гидротиилирования, более известная в научной литературе как тиол-еновая реакция, является одной из ключевых реакций органической химии и занимает одно из центральных мест в органическом и нефтехимическом синтезе. Широкий диапазон областей применения этих реакций создает хорошие предпосылки для более внимательного рассмотрения этих процессов и определения новых областей применения продуктов тиол-еновых превращений. В этой статье рассмотрены основные направления применения продуктов реакции гидротиилирования.

Ключевые слова: гидротиилирование, тиол-еновая реакция, меркаптаны, непредельные соединения, алкены, алкины

Fidan S. Qurbanova¹, Arif G. Gasanov², Qasym Z. Huseynov³

^{1,2}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, Azerbaijan*

³*Baku State University, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Fidan S. Qurbanova
fidannkpi@gmail.com*

APPLICATION OF HYDROTHYLLATION REACTION IN ORGANIC SYNTHESIS

Abstract. The hydrothiylation reaction, better known in the scientific literature as the thiol-ene reaction, is one of the key reactions of organic chemistry and occupies a central place in organic and petrochemical synthesis. The wide range of applications of these reactions creates good preconditions for a more careful consideration of these processes and the identification of new areas of application of the products of thiol-ene transformations. This article discusses the main areas of application of hydrothiylation reaction products.

Keywords: hydrothiylation, thiol-ene reaction, mercaptans, unsaturated compounds, alkenes, alkynes

Межмолекулярная тиол-еновая реакция (реакция гидротиилирования) становится высокоэффективным; опосредованным свободными радикалами процессом «щелчка» (клик-реакции) с разнообразными применениями в биофункционализации и материаловедении [1]. Соответствующие внутримолекулярные тиол-еновые реакции открывают значительный потенциал для получения широкого спектра серосодержащих гетероциклов, включая синтетические терапевтические средства, такие как циклические пептиды и тиосахара. В этой работе авторы рассматривают последние достижения во внутримолекулярных реакциях, опосредованных тиол-радикалами, и их применение в синтетической и медицинской химии.

Различные ингибиторы фенольных радикалов были протестированы для улучшения стабильности тиол-еновых составов при хранении [2]. После определения оптимального

ингибитора был обнаружен синергетический эффект при его использовании в сочетании с кислотным буфером, что предотвращает преждевременное темное гелеобразование при сохранении желаемой фотореактивности.

В работах [3, 4] представлены основные достижения в использовании тиол-еновой реакции в химии кремнийорганических соединений. Рассмотрены работы, начиная от мономеров и заканчивая материалами. На различных примерах продемонстрированы основные преимущества и недостатки этой реакции. Сделан критический анализ использования этой реакции в сравнении с реакцией гидросилилирования.

В работе [5] авторы сообщают о результатах по использованию радикальной тиол-еновой химии для конъюгации полимер-полимер. Показаны результаты группы препаративной макромолекулярной химии Технологического института Карлсруэ (KIT) и группы исследований химии полимеров Гентского университета (UGent), что позволило провести исследование в очень широком диапазоне условий реакции. В частности, проведено сравнение термического и УФ-методов инициирования радикального тиол-енового процесса. В группе КИТ этот процесс изучался как инструмент синтеза звездообразных полимеров путем сочетания многофункциональных молекул тиолового ядра с поли(н-бутилакрилатными) макромономерами (ММ) с использованием термически разлагающихся инициаторов. Чистоту продукта и, следовательно, эффективность реакции оценивали с помощью масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением. Хотя реакции с 10 или 5 эквивалентами тиола по отношению к макромономеру были успешными, реакция сочетания с соотношением ММ к тиолу один к одному дала лишь часть целевого продукта, не считая ряда побочных продуктов. Было проведено систематическое исследование таких параметров, как изменение концентрации и природы инициатора, а также влияние соотношения тиол-ен. Дальнейшие эксперименты с поли(стиролом) и поли(изоборнилакрилатом), содержащими винильную концевую группу, подтвердили, что термическое тиол-еновое сопряжение далеко от количественного с точки зрения достижения макромолекулярного звездообразования. Параллельно группа UGent сосредоточила свое внимание на фотоиницируемой тиол-еновой химии для синтеза функциональных полимеров, с одной стороны, и блок-сополимеров, состоящих из поли(стирола) (ПС) и поли(винилацетата) (ПВА) – с другой. Различные реакции функционализации показали в целом эффективный тиол-еновый процесс для реакций конъюгации полимеров с низкомолекулярными соединениями (выход связывания ~90%). Однако, хотя анализ SEC и FT-IR конъюгированных продуктов PS-PVAc показал качественные доказательства успешного конъюгирования полимер-полимер, ¹H ЯМР и элементный анализ выявили низкую эффективность конъюгации, составляющую около 23% для соотношения тиола и ена, равного к одному. Холостые реакции с использованием типичных тиол-еновых условий показали, что реакции обрыва бимолекулярной связи происходят как конкурентные побочные реакции, что объясняет, почему наблюдается увеличение молекулярной массы, даже если тиол-еновая реакция не была успешной. Обширное исследование обеих исследовательских групп показывает, что радикальную тиол-еновую химию не следует предлагать в качестве простого инструмента конъюгации для реакций конъюгации полимер-полимер. Прямое соединение является основным путем реакции, который прерывает цикл распространения тиол-енового процесса.

Полимеризация тиола и ена вызывает все больший интерес в течение последнего десятилетия [6]. Такие преимущества, как низкое ингибирование кислорода и усадка, однородные сетки со значительно улучшенными механическими свойствами, сопровождаются до сих пор нерешенными недостатками, такими как неприятный запах и плохая стабильность при хранении. Авторы решили последнюю проблему с помощью двухкомпонентных систем стабилизаторов, которые обеспечивают тиол-(мет)акрилатные композиции практически без увеличения вязкости через год. Они также изучили преимущества тиолов в повышении реакционной способности виниловых эфиров и винилкарбонатов. Эти мономеры являются малотоксичной альтернативой акрилатам и

подходят не только для биомедицинских применений, но и для классических покрытий. Показано, что сополимеризация винилкарбонатов и виниловых эфиров с ди- и тетраиоловыми мономерами протекает со скоростями, промежуточными со скоростью (мет)акрилатов. На свойства материала сильно влияет степень сшивки. Также будет представлена обработка этих новых тиол-еновых соединений несколькими способами фото-АМТ.

Разработка водоразбавляемых полиуретановых покрытий из полиолов биологического происхождения представляет собой интересную альтернативу, позволяющую одновременно увеличить использование экологически чистого возобновляемого сырья и сократить выбросы летучих органических соединений [7]. В этой работе полиол Veorur биологического происхождения был впервые функционализирован меркаптопропионовой кислотой (МПА) с использованием тиол-еновой реакции без растворителя, опосредованной УФ-излучением, проводимой в массе. Затем привитые карбоксильные фрагменты нейтрализовали триэтиламино (ТЭА) для получения требуемого амфифильного поведения. На заключительном этапе функционализированный вододиспергируемый полиол полимеризовали с водорастворимым полиизоцианатом с образованием водорастворимого полиуретана (WPU). Влияние ключевых параметров процесса на эффективность прививки исследовали методами йодометрического титрования, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и протонного ядерного магнитного резонанса (1H ЯМР). Измерения размера частиц и испытания на растяжение проводились для характеристики водных дисперсий WPU и соответствующих материалов соответственно.

3-Меркаптобутановая кислота (3-МБА) была синтезирована по менее пахучему пути присоединения Михаэля с использованием промежуточного соединения изотиуруниевой соли [8]. С использованием синтезированной 3-МБА получены многофункциональные вторичные тиоловые (втор-тиоловые) соединения, которые применяются в тиол-эпоксидных системах отверждения в качестве отвердителей. По мере увеличения функциональности втор-тиоловых отвердителей чистота получаемого после перегонки продукта снижалась. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии были оценены эквивалентные эпоксидные смеси с многофункциональными втор-тиоловыми отвердителями на основании их влияния на поведение отверждения в реакциях тиол-эпоксидного клика. Термические особенности реакций втор-тиол-эпоксидного клика в присутствии основного катализатора оценены по функциональности втор-тиоловых отвердителей. Полученные результаты показали, что втор-тиоловые отвердители с меньшей реакционной способностью по отношению к эпоксидной группе обеспечивают долговременную стабильность при хранении приготовленной эпоксидной смолы, что перспективно для промышленного применения.

Фотоокислительно-восстановительный катализ в видимом свете за последние десятилетия стал популярным и мощным инструментом органических преобразований благодаря присущей ему экологической чистоте и устойчивости. Тиол-ен/иновые реакции – прямое гидротииолирование алкенов/алкинов тиолами – представляют собой один из наиболее эффективных и атомноэкономичных подходов к построению связей углерод-сера [9]. В традиционных методах были необходимы суровые условия, такие как стехиометрические реагенты или специализированный УФ-фотоаппарат, но и они имели различные недостатки. В частности, в последние годы было продемонстрировано, что фотоокислительно-восстановительный катализ в видимом свете является более экологичным и мягким методом для тиол-ен/иновых реакций. Кроме того, за последнее десятилетие в этой области были достигнуты беспрецедентные успехи. В этом обзоре авторы суммируют последние достижения в фотоокислительно-восстановительных реакциях, катализируемых видимым светом, тиол-ен/ин с 2015 по 2021 год. В основном обсуждаются синтетические стратегии, объем субстратов и предлагаемые пути реакций.

Синтетически полезные радикальные тиол-еновые реакции могут быть инициированы облучением видимого света в присутствии органического фотокатализатора -

тетрафторбората 9-мезитил-10-метилакридина [10]. Ключевые промежуточные тиольные радикалы образуются при тушении фотовозбужденного катализатора различными тиолами. Успех этого метода требует только использования почти стехиометрических уровней партнеров алкенового сочетания. Используя эти высокоэффективные безметалловые условия, можно проводить тиол-еновые реакции между углеводами и пептидами с отличными выходами.



Сообщается [11], что тиол-еновые реакции являются одними из самых популярных реакций клик-химии и особенно привлекательны для функционализации полимерных материалов и конъюгации с белками. Однако, хотя формальное определение «клик-химии» может быть очень строгим, легко могут возникнуть некоторые спорные вопросы, связанные с применением тиол-еновых реакций в реальных технологических условиях. Чтобы проиллюстрировать некоторые из этих проблем, тиол-еновые реакции проводили в условиях, моделирующих конъюгацию белков с ненасыщенными полимерами. Показано, что наличие гетерогенной реагирующей системы может оказывать огромное влияние на ход тиол-еновых реакций, что в значительной степени не учитывается в литературе. Также показано, что эффективность гетерогенных реакций щелчка зависит от многих компонентов реагирующей системы, поэтому разработка реакций щелчка требует детального анализа желаемой реакционной системы и не обязательно может представлять собой механистический путь для немедленного применения биоконъюгации.

В работе [12] влияние структуры инициатора на тиол-еновую полимеризацию было исследовано с использованием двух инициаторов, четырех тиолов и восьми мономеров с использованием уровня теории M06-2X/6-31++G(d,p). С этой целью было проведено сравнительное исследование путем моделирования отрыва водорода от тиолов (кНА) и реакции присоединения к мономерам (ки), которую считают побочной реакцией. Было подтверждено, что инициатор 2,2-диметокси-2-фенилацетофенон (ДМПА) является подходящим тиол-еновым инициатором, за исключением полимеризации электронодефицитных или сопряженных мономеров. Установлено, что инициатор азобисизобутиронитрил (АИБН) не может дать гомогенный тиол-еновый продукт независимо от структуры мономера. Однако было обнаружено, что для получения относительно лучших результатов с этим инициатором следует использовать ароматические тиолы.

Отмечается [13], что за последние 5 лет произошел ренессанс тиол-еновой химии, и недавний прогресс продемонстрировал ее уникальные преимущества по сравнению с традиционными стратегиями сочетания и функционализации. Кроме того, надежная природа тиол-еновой химии позволяет получать четко определенные материалы с небольшими структурными ограничениями и синтетическими требованиями. Чтобы проиллюстрировать эти особенности, обсуждается полезность тиол-еновых реакций для формирования сети, функционализации полимеров, синтеза дендримеров и украшения трехмерных объектов. Также описано развитие близкой тиол-иновой химии.

Показано [14], что будущее развитие покрытий основано на новых синтетических строительных блоках и методах, которые обеспечивают дополнительную функциональность при минимизации воздействия на окружающую среду и затрат. В этом обзоре освещается использование тиол-еновой химии для модификации поверхности и нанесения покрытий, тема, вызывающая растущий интерес в академическом и промышленном контексте с начала этого столетия. Эта химическая платформа обладает преимуществами быстрой и

равномерной сшивки, замедленного гелеобразования, уменьшенной усадки и нечувствительности к кислороду. В последнее время это привело к значительному прогрессу в области покрытий, отверждаемых УФ-излучением, включая пигментированные акрилатные покрытия и водные полиуретановые дисперсии. Кроме того, покрытия на биологической основе были разработаны посредством тиол-енового сочетания ненасыщенных фрагментов растительных масел с многофункциональными тиолами, что привело к настраиваемым свойствам. Формирование гомогенной тиол-еновой сетки также использовалось в гибридных покрытиях, обеспечивая синергетический эффект неорганических компонентов внутри тиол-еновой матрицы. Более того, тиол-еновая реакция, запускаемая УФ-излучением, является быстрой и эффективной, что полезно для модификации поверхности с пространственным и временным контролем.

Методом тиол-еновой «клик-химии» триаллилизотиоцианурата с 1-тиоглицерином и 2-меркаптоэтанолом синтезированы новые полиолы с изоциануровой структурой [15]. Синтезированные полиолы, полученные с высокими скоростями реакций и очень высокими выходами, охарактеризованы химически и структурно. Эти полиолы были использованы для получения жестких пенополиуретанов с превосходными физико-механическими свойствами и огнестойкостью. Путем алкоксилирования изоциануровых полиолов оксидом пропилена и/или оксидом этилена в самокаталитическом процессе были получены полиолы без запаха с более низкими гидроксильными числами и более низкой вязкостью, что привело к получению пенополиуретанов с хорошими свойствами, но без присущей им огнестойкости. Синтезированные полиолы изоциануровой структуры пригодны для изготовления всех видов жестких пенополиуретанов, в том числе для термоизоляции морозильных камер, зданий, резервуаров и труб пищевой и химической промышленности, для упаковки, а также в качестве заменителей древесины.

Исследования областей применения продуктов реакции гидротиилирования также рассматривались в работах [16-21].

Результаты, показанные в этой работе, свидетельствуют о высокой значимости реакции гидротиилирования в органическом синтезе. Продолжение исследований в этой области, а также поиск новых областей применения синтезированных в результате тиол-еновых превращений аддуктов является одной из актуальных задач современной органической химии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Scanlan E.M., Corce V., Malone A. Synthetic applications of intramolecular thiol-ene "click" reactions // *Molecules*. 2014. Vol. 19. N 11. pp. 19137-19151.
2. Esfandiari P., Ligon S., Lagref J. Efficient stabilization of thiol-ene formulations in radical photopolymerization // *Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry*. 2013. Vol. 51. N 20. pp. 4261-4266.
3. Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? //
4. Son D., Rissing C., Chen L., Andersson T. Thiol-ene Chemistry for the Synthesis and Modification of Branched Organosilicon Polymers // *Polymer Preprint*. 2010. Vol. 51. N 2. pp. 730-732.
5. Sandy K., Stamenovic M., Prasath R. Limitations of radical thiol-ene reactions for polymer-polymer conjugation // *Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 48. N 8. pp. 1699-1713.
6. Ligon S., Qin X-H., Esfandiari P. Advanced Applications of Thiol-Ene Formulations // *Rad. Tech. UV/EB Conference*. 2014. Rosemont. pp.13-18.
7. Lazko J., Poussard L., Mariage J. UV-mediated Thiol-ene Polyol Functionalization for Synthesis of Biobased Waterborne Polyurethanes // *Advanced Materials Science and Technology*. 2020. Vol. 2. N 1. pp. 1-11.

8. Hong S-M., Hwang S-H. Synthesis and Characterization of Multifunctional Secondary Thiol Hardeners Using 3-Mercaptobutanoic Acid and Their Thiol–Epoxy Curing Behavior // *ACS Omega*. 2022. Vol. 7. N 25. pp. 21987-21993.
9. Xiao Q., Tong Q-X., Zhong J. Recent Advances in Visible-Light Photoredox Catalysis for the Thiol-Ene/Yne Reactions // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 1. pp. 619-621.
10. Zhao G., Kaur S., Wang T. Visible-Light-Mediated Thiol–Ene Reactions through Organic Photoredox Catalysis // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. N 12. pp. 3291-3294.
11. Way D., Barbosa P., Pinto J. On some practical aspects of click thiol-ene reactions for polymer modification and conjugation with biomolecules. *Chemistry*. 2018. N 3. pp. 245-252.
12. Degirmenci I. Role of Initiator Structure on Thiol-Ene Polymerization: A Comprehensive Theoretical Study // *Journal of the Turkish Chemical Society. Section A. Chemistry*. 2022. Vol. 9. N 1. pp. 149-162.
13. Kade M., Burke D., Hawker C. The power of thiol-ene chemistry // *Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 48. N 4. pp. 743-750.
14. Resetco C., Hendrics B., Badi N. Thiol-ene chemistry for polymer coatings and surface modification – building in sustainability and performance // *Materials Horizons*. 2017. Vol. 4. N 6. pp. 23-29.
15. Gupta R., Ionescu M., Bilic N. New polyols with isocyanuric structure by thiol-ene “click” chemistry reactions // *Journal of Cellular Plastics*. 2017. Vol. 53. N 6. pp. 27-32.
16. Pat. 1477511A1. EP. 2003. Radiation curable thiol-ene composition / Dias A., Houben E., Steeman P., Wei H.
17. Folikumah M., Behl M., Lendelin A. Reaction behaviour of peptide-based single thiol-thioesters exchange reaction substrate in the presence of externally added thiols // *MRS Communications*. 2021. Vol. 11. N 4. pp. 402-410.
18. Tucker-Schwartz A., Farrell R., Garrell R. Thiol–ene Click Reaction as a General Route to Functional Trialkoxysilanes for Surface Coating Applications // *J. Amer. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133. N 29. pp. 11026-11029.
19. Wang Y., Bruno B., Cornillie S. Application of Thiol-yne/Thiol-ene Reactions for Peptide and Protein Macrocyclizations // *Chemistry*. 2017. Vol. 23. N 29. pp. 7087-7092.
20. Reuben D., Bruice Th. Reaction of thiol anions with benzene oxide and malachite green // *J. Amer. Chem. Soc.* 1976. Vol. 98. N 1. pp. 114-121.

REFERENCES

1. Scanlan E.M., Corce V., Malone A. Synthetic applications of intramolecular thiol-ene "click" reactions // *Molecules*. 2014. Vol. 19. N 11. pp. 19137-19151.
2. Esfandiari P., Ligon S., Lagref J. Efficient stabilization of thiol-ene formulations in radical photopolymerization // *Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry*. 2013. Vol. 51. N 20. pp. 4261-4266.
3. Krizhanovskiy I., Temnikov M., Kononevich Y. The Use of the Thiol-Ene Addition Click Reaction in the Chemistry of Organosilicon Compounds: An Alternative or a Supplement to the Classical Hydrosilylation? //
4. Son D., Rissing C., Chen L., Andersson T. Thiol-ene Chemistry for the Synthesis and Modification of Branched Organosilicon Polymers // *Polymer Preprint*. 2010. Vol. 51. N 2. pp. 730-732.
5. Sandy K., Stamenovic M., Prasath R. Limitations of radical thiol-ene reactions for polymer–polymer conjugation // *Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 48. N 8. pp. 1699-1713.
6. Ligon S., Qin X-H., Esfandiari P. Advanced Applications of Thiol-Ene Formulations // *Rad. Tech. UV/EB Conference*. 2014. Rosemont. pp.13-18.
7. Lazko J., Poussard L., Mariage J. UV-mediated Thiol-ene Polyol Functionalization for Synthesis of Biobased Waterborne Polyurethanes // *Advanced Materials Science and Technology*. 2020. Vol. 2. N 1. pp. 1-11.

8. Hong S-M., Hwang S-H. Synthesis and Characterization of Multifunctional Secondary Thiol Hardeners Using 3-Mercaptobutanoic Acid and Their Thiol–Epoxy Curing Behavior // ACS Omega. 2022. Vol. 7. N 25. pp. 21987-21993.
9. Xiao Q., Tong Q-X., Zhong J. Recent Advances in Visible-Light Photoredox Catalysis for the Thiol-Ene/Yne Reactions // Molecules. 2022. Vol. 27. N 1. pp. 619-621.
10. Zhao G., Kaur S., Wang T. Visible-Light-Mediated Thiol–Ene Reactions through Organic Photoredox Catalysis // Org. Lett. 2017. Vol. 19. N 12. pp. 3291-3294.
11. Way D., Barbosa P., Pinto J. On some practical aspects of click thiol-ene reactions for polymer modification and conjugation with biomolecules. Chemistry. 2018. N 3. pp. 245-252.
12. Degirmenci I. Role of Initiator Structure on Thiol-Ene Polymerization: A Comprehensive Theoretical Study // Journal of the Turkish Chemical Society. Section A. Chemistry. 2022. Vol. 9. N 1. pp. 149-162.
13. Kade M., Burke D., Hawker C. The power of thiol-ene chemistry // Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry. 2010. Vol. 48. N 4. pp. 743-750.
14. Resetco C., Hendrics B., Badi N. Thiol-ene chemistry for polymer coatings and surface modification – building in sustainability and performance // Materials Horizons. 2017. Vol. 4. N 6. pp. 23-29.
15. Gupta R., Ionescu M., Bilic N. New polyols with isocyanuric structure by thiol-ene “click” chemistry reactions // Journal of Cellular Plastics. 2017. Vol. 53. N 6. pp. 27-32.
16. Pat. 1477511A1. EP. 2003. Radiation curable thiol-ene composition / Dias A., Houben E., Steeman P., Wei H.
17. Folikumah M., Behl M., Lendelin A. Reaction behaviour of peptide-based single thiol-thioesters exchange reaction substrate in the presence of externally added thiols // MRS Communications. 2021. Vol. 11. N 4. pp. 402-410.
18. Tucker-Schwartz A., Farrell R., Garrell R. Thiol–ene Click Reaction as a General Route to Functional Trialkoxysilanes for Surface Coating Applications // J. Amer. Chem. Soc. 2011. Vol. 133. N 29. pp. 11026-11029.
19. Wang Y., Bruno B., Cornillie S. Application of Thiol-yne/Thiol-ene Reactions for Peptide and Protein Macrocyclizations // Chemistry. 2017. Vol. 23. N 29. pp. 7087-7092.
20. Reuben D., Bruice Th. Reaction of thiol anions with benzene oxide and malachite green // J. Amer. Chem. Soc. 1976. Vol. 98. N 1. pp. 114-121.

Информация об авторах

Ф.С. Гурбанова – докторант, научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

А.Г. Гасанов – доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Г.З. Гусейнов – доктор химических наук, профессор Бакинского государственного университета.

Information about the authors

F.S. Qurbanova – doctoral student, researcher laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

A.H. Gasanov – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

G.Z. Huseynov – doctor of chemical sciences, professor of Baku State University.

Фидан Сахиб гызы Гурбанова¹, Саида Фуад гызы Ахмедбекова², Гюнай Азер гызы Гаджиева³

^{1,2,3}Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан

Автор, ответственный за переписку: Фидан Сахиб гызы Гурбанова,
fidannkpi@gmail.com

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ЕГО ДИМЕРА

Аннотация. В работе представлены основные физические методы исследования структуры циклопентадиена и его димера – дициклопентадиена. Показано, что среди основных методов анализа этих соединений следует особо выделить спектроскопические и хроматографические методы анализа, в частности инфракрасную спектроскопию, анализ ядерно-магнитного резонанса, а также методы хроматографии.

Ключевые слова: циклопентадиен, дициклопентадиен, инфра-красная спектроскопия, ядерно-магнитный резонанс, рамановская спектроскопия, эндо- и экзо-изомеры

Fidan S. Qurbanova¹, Saida F. Akhmedbekova², Gunay A. Hajiyeva³

^{1,2,3}Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan

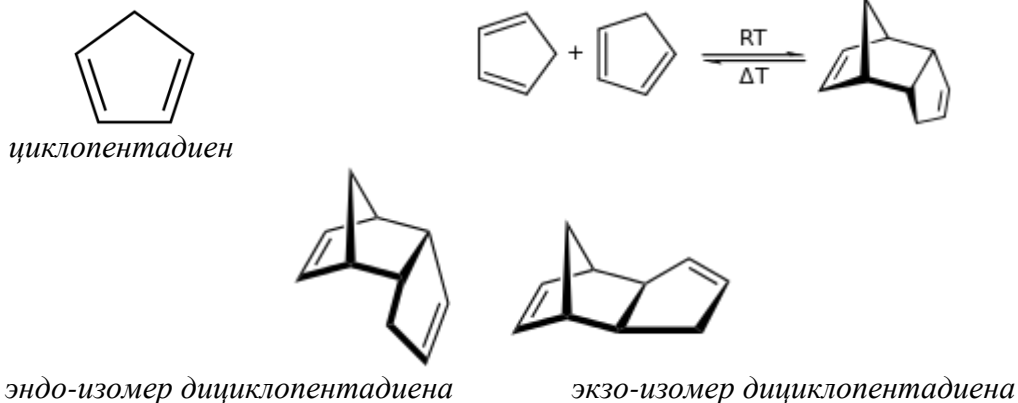
Correspondent author: Fidan S. Qurbanova,
fidannkpi@gmail.com

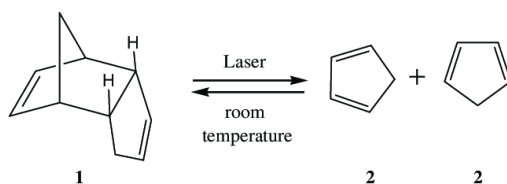
PHYSICAL METHODS OF RESEARCH TO DETERMINE CYCLOPENTADIENE AND ITS DIMER

Abstract. The paper presents the main physical methods for studying the structure of cyclopentadiene and its dimer – dicyclopentadiene. It has been shown that among the main methods for the analysis of these compounds, spectroscopic and chromatographic methods of analysis, in particular infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance analysis, as well as chromatographic methods, should be particularly highlighted.

Keywords: cyclopentadiene, dicyclopentadiene, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, Raman spectroscopy, endo- and exo-isomers

Циклопентадиен и его димер находят широкое применение в различных областях промышленности сельского хозяйства, в связи с чем методы определения этих соединений вызывают важный теоретический и практический интерес.





Таким образом, при температурах выше 1600С димер легко расщепляется на мономер ЦПД, тогда как при комнатных температурах мономер легко димеризуется в димерную форму.

Циклопентадиен обладает следующими физико-химическими свойствами: молярная масса – 66, плотность 0,978 г/см³, энергия ионизации 8,56 эВ, температура плавления (минус)970, температура кипения 41-420С, температура вспышки 00С, показатель преломления 1,4400.

Дициклопентадиен обладает следующими физико-химическими свойствами: молярная масса – 132, плотность 0,802 г/см³, температура плавления 32,50 С, температура кипения 1700С, температура вспышки 320С, показатель преломления 1,5050.

Среди основных методов определения ЦПД и его димера на переднем плане следует отметить спектроскопические и хроматографические методы анализа. Следует отметить, что работы в этой области берут свое начало еще с середины прошлого столетия [1, 2]. В дальнейшем эти исследования непрерывно развивались и были выявлены значительные результаты. Так, в работе [3] инфракрасный спектр циклопентадиена зарегистрирован от 200 до 4000 см⁻¹ в газообразной, жидкой и кристаллической фазах. Спектр комбинационного рассеяния жидкого циклопентадиена также был определен с использованием коэффициентов деполяризации. Все основные параметры, кроме одного, определяются на основе коэффициентов деполяризации, контуров зон газовой фазы и твердотельных правил отбора. Было обнаружено и присвоено очень большое количество обертонов и сочетаний тонов. Интерпретация сочетаний тонов четко подтверждает предложенные назначения основных тонов и позволяет предположить разумное значение недостающего основного тона.

В области перехода NV1 измерены ультрафиолетовые спектры поглощения циклопентадиена и циклопентадиена d6. Спектры анализировались для определения свойств возбужденного состояния [4]. Заметная колебательная прогрессия была идентифицирована как прогрессия (преимущественно) валентной вибрации С=С связи. Второй, неидентифицированный колебательный интервал наблюдался в спектре циклопентадиена и предполагалось, что он существует в спектре циклопентадиена- d6. Было установлено, что потенциальная поверхность возбужденного состояния смещена на 0,2 Å от нижней, преимущественно вдоль нормальной координаты С=С. Было определено, что время жизни возбужденного состояния составляет 37 фс в начале координат и уменьшается со скоростью, обратно пропорциональной колебательному квантовому числу возбужденного состояния.

В работе [5] представлен полный высокоточный анализ протон-связанных спектров ЯМР ¹³С циклопентадиена. Константы связи J Дж(¹³С-Н) в циклопентадиене обсуждаются в сравнении с ранее полученными данными для пятичленных гетероциклов.

Продукты потери Н (С₆Н₆N⁺) в результате диссоциативной ионизации анилина (С₆Н₇N) были изучены методом инфракрасной преддиссоциационной спектроскопии в приборе с криогенной ионной ловушкой при лазере на свободных электронах для инфракрасных экспериментов [6]. Зарегистрированы широкополосные и узкополосные колебательные спектры в спектральной области 550–1800 см⁻¹. Сравнение с расчетными спектрами потенциальных изомерных структур фрагментных ионов показывает, что преобладающими фрагментами являются пятичленные ионы цианоциклопентадиена. Рассчитанные поверхности потенциальной энергии С₆Н₇N^{•+} позволяют предположить, что путь диссоциации, ведущий к потере Н, начинается с процесса изомеризации, следуя по той же траектории, что и путь, ведущий к потере

HNC. Обсуждается возможное присутствие ионов циано-циклопентадиена и родственных им пятичленных колец в атмосфере титана и межзвездной среде.

В работе [7] в качестве хелатора железа(III) изучен 2,3-бис(п-метоксибензоил)циклопентадиен. Его значение pK_a определяли спектрофотометрически ($pK_a = 8,27 \pm 0,02$ при $25 \pm 0,1^\circ C$; $\lambda = 421$ нм). 2,3-Бис(п-метоксибензоил)циклопентадиен реагирует с ионами Fe^{3+} в водном этаноле (1:1 по объему) с образованием комплекса лиганд-металл 2:1. Изучено влияние различных факторов на комплексообразование. Реакция 2,3-бис(п-метоксибензоил)циклопентадиена с ионами Fe^{3+} может быть использована как альтернативный метод спектрофотометрического определения железа(III) в диапазоне концентраций от 0,1 до 1 мкг/см³, где закон Бера выполняется с коэффициентом корреляции 0,9992. Результаты спектрофотометрического определения железа(III) в геологических материалах (железная порода) показали очень хорошее согласие с результатами, полученными методом атомно-абсорбционного измерения.

Описан аналитический метод для определения небольших количеств гексахлорциклопентадиена в атмосфере. После абсорбции в этиловом спирте ГХЦПД определяют фотометрически при 323 мкм. На определение не влияет присутствие циклопентадиена, дициклопентадиена, Cl и HCl . Хорошие воспроизводимые результаты получаются при концентрации продукта 0,2-1,3 мг в 25 мл. этанола [8].

Димеры и содимеры, образующиеся в результате реакций термического циклоприсоединения 1,3-циклопентадиена, изопрена, цис-1,3-пентадиена и транс-1,3-пентадиена были охарактеризованы с точки зрения их удерживания по Ковачу и определены показатели на капиллярной колонке HP-PONA при $100^\circ C$. Изучены доля отдельных изомеров в димеризации и продукты содимеризации в определенных условиях реакции и их хроматографические характеристики и сопоставлены с опубликованными данными. Химическое строение изомерных продуктов установлено на основе согласия экспериментальных и литературных данных [9].

Адсорбция циклопентадиена и его димерной формы, дициклопентадиена, на поверхности $Si(100)-2 \times 1$ была исследована с использованием поляризованной инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье многократного внутреннего отражения (MIR-FTIR) вместе с расчетами квантовой химии *ab initio* [10]. Результаты показывают, что циклопентадиен адсорбируется при комнатной температуре с образованием продукта циклоприсоединения [4+2] и при насыщении покрывает менее двух третей поверхности. Дициклопентадиен адсорбируется в неизменном виде, скорее всего, в результате реакции [2+2] циклоприсоединения, и, по оценкам, он адсорбируется на 30–40% больше центров димера Si-Si, чем циклопентадиен, несмотря на его больший размер. Не обнаружено, что дициклопентадиен реагирует по поверхностно-катализируемому ретро-пути Дильса-Альдера, в соответствии с которым он расщепляется на циклопентадиен во время хемосорбции, хотя теоретически прогнозируется, что этот путь гораздо более термодинамически предпочтителен.

Описан простой и быстрый метод определения дициклопентадиена в бензине методом газовой хромато-масс-спектрометрии в концентрациях ppm [11]. Достигаются стабильные аналитические условия с пределом обнаружения 10 ppm. Представлена точная линейность $r^2 > 0,9988$ в диапазоне калибровки 300–12700 ppm и относительное стандартное отклонение менее 6,38 %. Применение разработанного метода осуществлено при анализе неэтилированного бензина.

Отверждение полидициклопентадиена, проводимое метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла в присутствии катализатора Граббса, изучали с помощью неинвазивной рамановской спектроскопии [12]. Спектры предшественника мономера и продукта полимеризации были полностью охарактеризованы и контролировались все стадии полимеризации. Из-за высокой реакционной способности мономера процесс отверждения можно адаптировать к реакционному литью под давлением и реактивному ротационному формованию. Вязкость дициклопентадиена претерпевает быстрые изменения в начале

процесса полимеризации, и для успешного производства крайне важно определить и контролировать время индукции повышения вязкости. Результаты этой работы показывают, что неинвазивный рамановский спектроскопический мониторинг является эффективным методом контроля степени отверждения, открывая путь к возможному внедрению этого метода в качестве метода анализа в реальном времени для контроля и оптимизации во время реактивной обработки. Показано соответствие между измерениями комбинационного рассеяния света и данными ультразвукового времени пролета, полученными в течение начального индукционного периода процесса отверждения.

Показано [13], что производство дициклопентадиена (ДЦПД) обычно сопровождается димеризацией циклопентадиена (ЦПД), которая быстро протекает при температуре примерно 100°C. Чистота ДЦПД зависит от качества сырья ЦПД. Не существует известного коммерческого процесса синтеза ЦПД; имеющиеся запасы, составляющие примерно 100 миллионов фунтов в год, извлекаются в результате процессов крекинга и коксования углеводородов. Димеризация представляет собой присоединение Дильса-Альдера, при котором одна молекула ЦПД действует как сопряженный диолефин, а другая - как диенофил. Способность ЦПД выполнять эту двойную функцию приводит к образованию многочисленных содимеров, когда другие олефины и сопряженные диолефины присутствуют вместе с ЦПД в сырье, поступающем в димеризатор. Аналитические методы определения чистоты ДЦПД осложняются наличием этих содимеров. Сообщалось о нескольких аналитических процедурах ГЖХ с использованием различных жидких фаз, которые включают полигликоли и модифицированные полигликоли, для анализа ЦПД и ДЦПД. Дамен сообщил об аналитической процедуре, которая включала анализ некоторых содимеров ЦПД с другими ациклическими диолефинами C5. Масс-спектрометрический анализ ДЦПД сталкивается с обычными проблемами, возникающими из-за присутствия изомеров разных молекулярных типов, как в данной ситуации: бициклов и гидроинденов. Приемлемые анализы образцов ДЦПД, содержащих примеси, такие как содимеры ЦПД и бутадиена, изопрен, пиперилены и метилциклопентадиены, были выполнены с использованием капиллярных колонок, содержащих м-бис(м-феноксифеноксид)бензол с 2% апиезона L (МБМА) в качестве жидкой фазы.

С помощью модельных соединений – производных эндо- и экзо-дициклопентадиена – установлено, что а) 9,10-двойная связь (двойная связь в норборнановом кольце) участвует в полимеризации дициклопентадиена с этиленом и пропиленом, б) дициклопентадиен, присутствующий в полимеризационной смеси в эндо-конфигурации, находится в экзо-конфигурации полимерной цепи. Эти же модельные соединения позволяют определить содержание дициклопентадиена в терполимерах этилен-пропилен-дициклопентадиена методами инфракрасной спектроскопии. Использована полоса 3045 см⁻¹, характерная для эндо-циклических двойных связей в пятичленных кольцах [14].

В наших исследованиях [15] был снят ИК-спектр дициклопентадиена с целью дальнейшего изучения реакции его гидрирования. В ИК-спектре ДЦПД наблюдаются полосы поглощения в области 1641 см⁻¹, характерные поглощению двойной С=С связи, а также полосы поглощения, свойственные деформационным и валентным колебаниям связи С-Н.

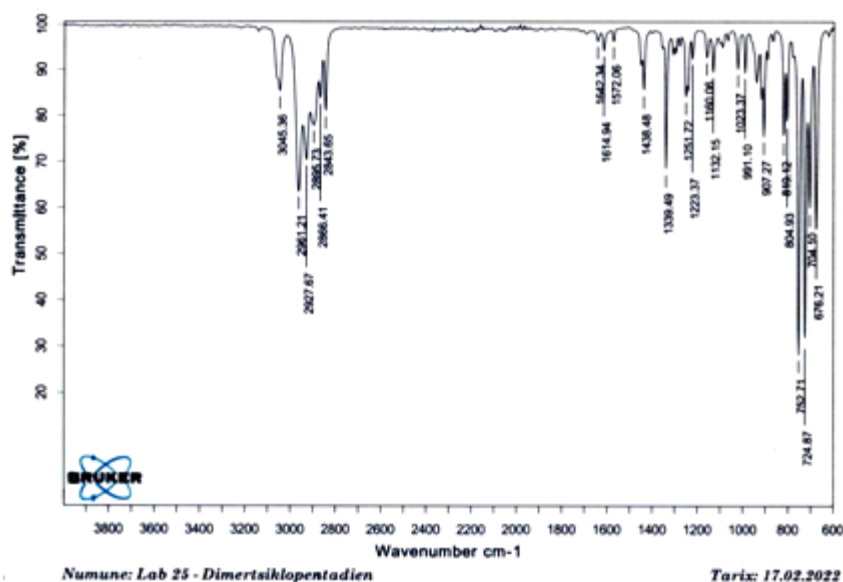


Рис. 1. ИК-спектр дциклопентадиена [15]

1366, 1441 см⁻¹ – деформационные колебания связи С-Н в группах СН₂ и СН₃
 2845, 2901, 2928, 2957 см⁻¹ - валентные колебания связи С-Н в группах СН₂ и СН₃

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Powell J.S., Edson K.C. Spectroscopic Determination of Cyclopentadiene and Methylcyclopentadiene // *Anal. Chem.* 1948. Vol. 20. N 6. pp. 510-511.
2. Uhriq K., Lynch E., Becker H.C. Determination of Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene // *Ind. Eng. Chem. Anal.* 1946. Vol. 18. N 9. pp 550-553.
3. Galinella E., Fortunato B., Mirone P. Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of cyclopentadiene // *Journal of Molecular Spectroscopy.* 1967. Vol. 24. N 1-4. pp. 345-362.
4. Sabljic A., McDiarmid R. Analysis of the absorption spectrum of the NV1 transition of cyclopentadiene // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93. pp. 3850-3855.
5. Chertkov V.A., Grishin Yu.K., Sergeyev N.M. Proton-coupled ¹³C NMR spectra of cyclopentadiene // *Journal of Magnetic Resonance.* 1976. Vol. 24. N 2. pp. 275-285.
6. Rap D., Boxel T., Redlich B., Brunken S. Spectroscopic Detection of Cyano-Cyclopentadiene Ions as Dissociation Products upon Ionization of Aniline // *J. Phys. Chem. A.* 2022. Vol. 126. N 19. pp. 2989-2997.
7. Arbab Zavar M.H., Tayyari S.F., Evazmoqhadam S., Chamsaz M. Spectroscopic study of 2,3-Bis(p-methoxybenzoyl)cyclopentadiene as potential iron(III)-chelating agent // *Russian Journal of General Chemistry.* 2006. Vol. 76. pp. 753-756.
8. Paldan M. Spectrophotometric determination of small amounts of hexachlorocyclopentadiene in the atmosphere // *Chemical Papers.* 1964. Vol. 18. N 3. pp. 199-202.
9. Krupka J., Kolena J. Gas chromatographic data and identification of isomeric products of cycloaddition reactions of conjugated C₅ dienes // *Petroleum and Coal.* 2012. Vol. 54. N 4. pp. 385-396.
10. Wang G.T., Mui C., Musgrave Ch., Bent S. Cycloaddition of Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene on Si(100)-2×1: Comparison of Monomer and Dimer Adsorption // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103. N 32. pp. 6803-6808.
11. Pavlova A. Sensitive method for determination of dicyclopentadiene in gasoline by gas chromatography-mass spectrometry // *Oxidation Communications.* 2004. Vol. 27. N 2. pp. 292-297.
12. Barnes S.E., Brown E.C., Corrigan N., Coates P.D. Raman spectroscopic studies of the cure of dicyclopentadiene (DCPD) // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectroscopy.* 2005. Vol. 61. N 13-14. pp. 2946-2952.

13. Tully W.F. A capillary column for the gas chromatographic analysis of dicyclopentadiene // *Journal of Chromatographic Science*. 1971. Vol. 9. N 10. pp. 635-638.
14. Kock R.J., Veermans A. Structure and Content of Dicyclopentadiene in Ethylene Propylene Dicyclopentadiene Terpolymers // *Rubber Chemistry and Technology*. 1967. Vol. 40. N2. pp. 563-568.
15. Gasanov A.G., Ayyubov I.G., Aliyeva L.I. Current state of research in the field of synthesis and application of dicyclopentadiene polymers // *Processes of petrochemistry and oil refinery*. 2021. N 2. pp. 202-225.

REFERENCES

1. Powell J.S., Edson K.C. Spectroscopic Determination of Cyclopentadiene and Methylcyclopentadiene // *Anal. Chem.* 1948. Vol. 20. N 6. pp. 510-511.
2. Uhriq K., Lynch E., Becker H.C. Determination of Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene // *Ind. Eng. Chem. Anal.* 1946. Vol. 18. N 9. pp 550-553.
3. Galinella E., Fortunato B., Mirone P. Infrared and Raman spectra and vibrational assignment of cyclopentadiene // *Journal of Molecular Spectroscopy*. 1967. Vol. 24. N 1-4. pp. 345-362.
4. Sabljic A., McDiarmid R. Analysis of the absorption spectrum of the NV1 transition of cyclopentadiene // *J. Chem. Phys.* 1990. Vol. 93. pp. 3850-3855.
5. Chertkov V.A., Grishin Yu.K., Sergeev N.M. Proton-coupled ¹³C NMR spectra of cyclopentadiene // *Journal of Magnetic Resonance*. 1976. Vol. 24. N 2. pp. 275-285
6. Rap D., Boxel T., Redlich B., Brunken S. Spectroscopic Detection of Cyano-Cyclopentadiene Ions as Dissociation Products upon Ionization of Aniline // *J. Phys. Chem. A*. 2022. Vol. 126. N 19. pp. 2989-2997.
7. Arbab Zavar M.H., Tayyari S.F., Evazmoqhadam S., Chamsaz M. Spectroscopic study of 2,3-Bis(p-methoxybenzoyl)cyclopentadiene as potential iron(III)-chelating agent // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. pp. 753-756.
8. Paldan M. Spectrophotometric determination of small amounts of hexachlorocyclopentadiene in the atmosphere // *Chemical Papers*. 1964. Vol. 18. N 3. pp. 199-202.
9. Krupka J., Kolena J. Gas chromatographic data and identification of isomeric products of cycloaddition reactions of conjugated C5 dienes // *Petroleum and Coal*. 2012. Vol. 54. N 4. pp. 385-396.
10. Wang G.T., Mui C., Musgrave Ch., Bent S. Cycloaddition of Cyclopentadiene and Dicyclopentadiene on Si(100)-2×1: Comparison of Monomer and Dimer Adsorption // *J. Phys. Chem. B*. 1999. Vol. 103. N 32. pp. 6803-6808.
11. Pavlova A. Sensitive method for determination of dicyclopentadiene in gasoline by gas chromatography-mass spectrometry // *Oxidation Communications*. 2004. Vol. 27. N 2. pp. 292-297.
12. Barnes S.E., Brown E.C., Corrigan N., Coates P.D. Raman spectroscopic studies of the cure of dicyclopentadiene (DCPD) // *Spectrochim. Acta A. Mol. Biomol. Spectroscopy*. 2005. Vol. 61. N 13-14. pp. 2946-2952.
13. Tully W.F. A capillary column for the gas chromatographic analysis of dicyclopentadiene // *Journal of Chromatographic Science*. 1971. Vol. 9. N 10. pp. 635-638.
14. Kock R.J., Veermans A. Structure and Content of Dicyclopentadiene in Ethylene Propylene Dicyclopentadiene Terpolymers // *Rubber Chemistry and Technology*. 1967. Vol. 40. N2. pp. 563-568.
15. Gasanov A.G., Ayyubov I.G., Aliyeva L.I. Current state of research in the field of synthesis and application of dicyclopentadiene polymers // *Processes of petrochemistry and oil refinery*. 2021. N 2. pp. 202-225.

Информация об авторах

Ф.С. Гурбанова – докторант, научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

С.Ф. Ахмедбекова – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Спектроскопический анализ» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Г.А. Гаджиева – магистр лаборатории «Спектроскопический анализ» Института Нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

F.S. Qurbanova – doctoral student, researcher of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

S.F. Akhmedbekova – doctor philosophy in chemical sciences, senior researcher of laboratory «Spectroscopic analysis» of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

G.A. Hajiyeva – magistr of laboratory «Spectroscopic analysis» of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Гурбанова Мая Махмуд гызы¹, Санан Самед оглу Алиев², Ариф Гасан оглу Гасанов³, Ильгар Гаджи оглу Аюбов⁴

^{1,2,3,4}*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Ильгар Гаджи оглу Аюбов,
ilgar.ayyubov@mail.ru*

ПРИМЕНЕНИЕ НИКЕЛЬ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Аннотация. Процессы гидрирования органических соединений относятся к важным промышленным процессам, поскольку они лежат в основе промышленного получения целого ряда ключевых многотоннажных продуктов. Среди используемых в этих процессах катализаторов наибольшее применение получают никелевые катализаторы, что объясняется их доступностью, относительной недороговизной и высокой эффективностью. В представленной статье рассмотрены основные закономерности реакций гидрирования, протекающих в присутствии катализаторов на основе никеля.

Ключевые слова: гидрирование, органические субстраты, никель, катализатор, никель Ренея, гомогенные и гетерогенные катализаторы

Maya M. Qurbanova¹, Sanan S. Aliyev², Arif G. Gasanov³, Ilgar H. Ayyubov⁴

^{1,2,3,4}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku*

*Correspondent author: Ilgar H. Ayyubov,
ilgar.ayyubov@mail.ru*

APPLICATION OF NICKEL-CONTAINING CATALYSTS IN PROCESSES OF HYDROGENATION OF ORGANIC SUBSTRATES

Abstract. Hydrogenation of organic compounds is an important industrial process because it underlies the industrial production of a number of key high-volume products. Among the catalysts used in these processes, nickel catalysts are most widely used, which is explained by their availability, relative inexpensiveness and high efficiency. This article discusses the main principles of hydrogenation reactions occurring in the presence of nickel-based catalysts.

Keywords: hydrogenation, organic substrates, nickel, catalyst, Raney nickel, homogeneous and heterogeneous catalysts

Гидрирование представляет собой процесс присоединения водорода к кратной связи, причем он применим практически ко всем типам кратных связей и имеет большое значение в синтетической химии, особенно в химической промышленности. Для осуществления процесса гидрирования требуются высокое давление для получения разумной конверсии, а также высокие температуры для получения приемлемой скорости реакции и катализатор (обычно металлы). В качестве наиболее доступного катализатора в реакциях гидрирования используют никель. Считается, что металлический катализатор действует путем связывания реагентов на поверхности кристаллической решетки. В качестве примера можно рассмотреть поверхность кристалла никеля.

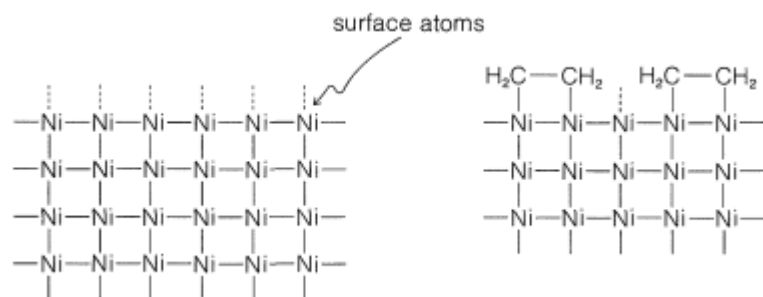


Рис. 1 Поверхность атомов кристаллического никеля

Атомы никеля на поверхности имеют меньше соседей (более низкую ковалентность), чем атомы внутри кристалла. Таким образом, поверхностные атомы обладают остаточной связывающей способностью и можно ожидать, что они будут соединяться с различными веществами. Экспериментально показано, что этилен экзотермически присоединяется двусторонне с металлической поверхностью. Хотя точная структура комплекса этилен-никель неизвестна, при образовании связи с никелем должны участвовать электроны двойной связи, поскольку насыщенные углеводороды, такие как этан, слабо связываются с поверхностью никеля. Общий процесс гидрирования рассматривается как серия обратимых и последовательных стадий. Сначала реагенты, водород и этилен, адсорбируются на поверхности металлического катализатора. Энергии связей металл-водород и металл-углерод таковы, что на втором этапе водород передается углероду с образованием этила, присоединенного к никелю. Это середина пути. На следующем этапе связь никель-углерод разрывается и образуется вторая связь углерод-водород. На этом гидрирование завершено, и продукт десорбируется с поверхности катализатора.

Целью статьи является рассмотрение реакций гидрирования органических соединений, протекающих в присутствии никелевых катализаторов, выявление общих закономерностей и особенностей этих реакций. Так, в работе [1] изучено промотирующее действие марганца на катализатор Ni/Al₂O₃ гидрирования оксидов углерода в присутствии легких углеводородов. Ni/Al₂O₃ проявил высокую активность по полной конверсии CO и CO₂ в метан и углеводороды C₂+. Более того, в дискретном и относительно узком диапазоне температур результирующая концентрация легких углеводородов C₂+ была повышена, при этом выходной поток содержал более высокую концентрацию частиц C₂+, чем присутствовал в потоке сырья, а поток продуктов практически не содержал оксидов углерода. Установлено, что добавление марганца может повысить селективность получения легких углеводородов. Исследована серия катализаторов Ni-Mn/Al₂O₃, приготовленных с различным соотношением Ni/Mn. Различные методы определения характеристик, такие как XRD, хемосорбция CO и H₂, NO-FTIR in situ и TPR, были выполнены, чтобы понять, как добавление Mn к первичному катализатору увеличивает выход легких углеводородов. Сделан вывод о влиянии марганца на электронную структуру катализатора. Компьютерными методами исследованы электростатические свойства кристаллических частиц никеля и никель-марганца. В этом случае расчеты KS-DFT выполнялись на уровне теории PW91/rob-TZVP. Влияние добавки Mn на электронные свойства катализатора Ni/Al₂O₃ наблюдалось также с помощью компьютерных расчетов.

Сообщается [2], что пиролизный бензин – ценный побочный продукт термического распада более тяжелых фракций нефти в олефиновом звене с высоким содержанием ароматики. Чтобы отделить такие ароматические компоненты, этот продукт необходимо сначала гидрировать. В этой работе новые наноструктурные катализаторы, полученные из цеолитного металлоорганического каркаса, а именно ЗИФ-8 и ЗИФ-67, были использованы для исследования их способности к гидрированию. Благодаря высокой способности к гидрированию никеля структуры ЗИФ-8 и ЗИФ-67 были улучшены никелем посредством синтеза in situ. Кроме того, для увеличения размера пор катализаторов и их электронных

свойств синтезированные катализаторы подвергались пиролизу в азотной среде при температуре 450°C, а пять катализаторов: Co/NC, ZnCo/NC, ZnNi/NC, CoNi/NC и ZnCoNi/NC были разработаны для исследований. Результаты показали, что CoNi/NC показал превосходные характеристики гидрирования (конверсия общего количества олефинов 69,5%) по сравнению с другими. Кроме того, синтезированные катализаторы без процесса карбонизации не имели конверсии в процессе гидрирования, поскольку в этих структурах отсутствует активный центр. Синтезированные в настоящее время катализаторы могут конкурировать с дорогостоящими катализаторами гидрирования на основе Pt или Pd благодаря их высокой площади поверхности и отличным электронным свойствам.

Описан гетерогенный никелевый катализатор селективного гидрогенолиза ариловых эфиров до аренов и спиртов, полученный из прекурсора Ni(0) без добавления дативного лиганда [3]. Катализатор формируется *in situ* из хорошо известных растворимых предшественников никеля Ni(COD)₂ или Ni(CH₂TMS)₂(TMEDA) в присутствии базовой добавки, такой как *t*-BuONa. Катализатор селективно расщепляет связи CAr-O в арилэфирных моделях лигнина без гидрирования ароматических колец и работает при нагрузках до 0,25 мол.% при давлении H₂ 1 бар. Селективность этого катализатора в отношении ариловых эфиров с электронным изменением отличается от селективности гомогенного катализатора, о котором сообщалось ранее, а это означает, что эти два катализатора отличаются друг от друга.

Доказано, что наночастицы Ni (НЧ), внедренные в ионные жидкости (ИЛ) на основе имидазолия, являются универсальными катализаторами селективного гидрирования бензонитрила в бензиламин с хорошей способностью к переработке в двухфазной системе [4]. Подробно исследовано влияние используемых ИЖ и условий реакции, а также изучен более широкий спектр субстратов с использованием производных бензонитрила и алифатических нитрилов.

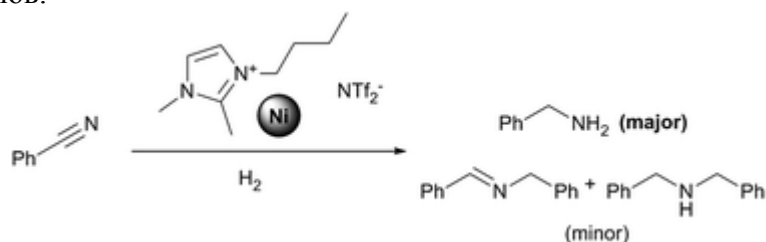


Рис. 2 Схема реакции гидрирования бензонитрила в присутствии имидазолиевых ионных жидкостей [4].

Катализаторы Ренея были приготовлены путем сочетания механического легирования и выщелачивания в качестве альтернативы синтезу катализаторов Ренея-никеля [5]. Бинарные сплавы Al-Ni и тройные сплавы Al-Ni-Fe номинальных составов Al 65 Ni 35, Al 75 Ni 25, Al 65 Ni 30 Fe 5, Al 75 Ni 20 Fe 5 (в атомных процентах) обрабатывались из чистых элементных порошков. Они состояли в основном из интерметаллической фазы B2 AlNi. Алюминий из сплавов избирательно удаляли путем химической обработки растворами гидроксидов, в результате чего получали высокопористое твердое вещество. Более высокое содержание Al в сплавах приводит к увеличению площади поверхности катализаторов. Увеличение доли Ni в конечном продукте привело к повышению каталитической активности, а добавление Fe улучшило стабильность катализаторов. Катализаторы Ренея-Ni, полученные методом механосплавления и выщелачивания, проявили высокую активность в реакции гидрирования бензола.

Биметаллические наночастицы FeNi₃ (НЧ), обогащенные Ni (FeNi₃@Ni), использованы для проведения реакции гидродеоксигенации и расщепления продуктов лигноцеллюлозы в растворе с использованием магнитной индукции [6]. Применение высокочастотного магнитного поля вызывает высокие температуры на поверхности НЧ, которые запускают каталитическую реакцию. Изучена активация связи C-O нескольких

функциональных групп. НЧ FeNi₃@Ni, которые действуют как катализаторы, так и магнитные нагревательные агенты, катализировали полную конверсию фурфурола и 5-гидроксиметилфурфурола в 2-метилфуран и 2,5-диметилфуран соответственно в мягких условиях (12 мол% катализатора, 3 бар H₂, 49 мТл). Олигомеризация циклопентанона, полученного из фурфурола, также была достигнута с получением олигоциклопентильных продуктов C₁₀ и C₁₅. В тех же условиях дифенил- и бензилфениловый эфир, использованные в качестве модельных молекул полимерного лигнина, расщеплялись при конверсии 86% и 100% соответственно с образованием смеси продуктов гидрогенолиза и гидрирования. Это объясняется наличием на поверхности НЧ Ni, способствующего гидрированию ароматических колец. Короткое время реакции и простота экспериментальной установки подчеркивают преимущества применения магнитного нагрева для сложных преобразований в растворе, в данном случае каталитической обработки молекул, полученных из биомассы.

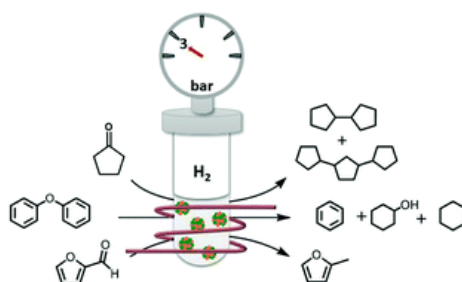


Рис. 3 Схема реакций гидрирования некоторых органических субстратов в присутствии никель содержащих наночастиц [6]

В работе [7] впервые сообщается о полном ареновом гидрировании фенольных соединений в виде мономеров лигнина на катализаторе из неблагородного металла, нанесенном на обычный материал. Тип наноразмерного Ni-катализатора был приготовлен в этаноле и нанесен *in situ* на цеолит ZSM-5 путем общего боргидридного восстановления Ni²⁺ до Ni⁰, но с применением простого лиганда, пиридина. Этот катализатор показал настолько высокую активность, что полностью или почти полностью гидрировал ароматические кольца фенола и его двенадцати производных как потенциальных мономеров лигнина при 180°C. Активность была явно выше, чем у обычного никелевого катализатора другого типа, приготовленного в отсутствие пиридина. Анализы катализаторов с помощью TEM/EDS, XPS, XAFS и других показали, что пиридин играет решающую роль в селективном образовании наноразмерного Ni и поддержании его активности за счет соответствующего взаимодействия с носителем. В данной статье также показан теоретический подход к механизму восстановления боргидрида. Расчеты из первых принципов, основанные на теории функционала плотности (DFT), выявили путь реакции от Ni²⁺ до Ni⁰ и роль пиридина, что было подтверждено некоторыми экспериментальными фактами. Расчеты DFT также объясняют разнообразие реакционной способности мономеров лигнина, на которую сильно влияют их молекулярная электростатическая и стерическая природа.

Изучена кинетика гидрирования ксилит в ксилит на губчатом никелевом катализаторе (обычно называемом Ni-катализатором Ренея) и дезактивации катализатора [8]. Представлены правдоподобные объяснения снижения каталитической активности с помощью исследований поверхности, адсорбции азота и термогравиметрического анализа свежих и отработанных катализаторов. Для оценки кинетических параметров процесса использовалась полуконкурентная модель, допускающая полную конкуренцию органических частиц и атомов водорода за места адсорбции на поверхности катализатора (конкурентный случай). В модель введен коэффициент конкурентоспособности (альфа), позволяющий учесть, что даже после полного покрытия поверхности органикой остаются межузельные места для адсорбции атомов водорода.

В работе [9] предложены новые типы никелевых катализаторов. Они образуются при поверхностном осаждении полиядерных гидроксокомплексов никеля на порошкообразные носители с последующим восстановлением до металла. Этот метод синтеза является экологически чистой, безопасной и безотходной технологией. Промышленные сточные воды будут содержать только водный раствор хлорида натрия и карбоната натрия. Каталитическую активность определяли по гидрированию п-нитроанилина при 240°C и давлении водорода 40 бар. Свойства и характеристики катализаторов изучены методами термопрограммируемой десорбции аммиака, инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что катализатор Ni/ γ -Al₂O₃ может ускорять процесс с соединениями NiO, NiO, γ -NiOOH и Ni(OH)₂, тогда как для Ni/SiO₂ это NiO, NiO, Ni₂O₃, γ -NiOOH и Ni(OH)₂. Однако необходима предварительная активация образца. Решением этой проблемы может стать активация катализатора в газовой атмосфере под давлением водорода, но при более низкой температуре около 250°C. Изменение содержания металлов в катализаторах до и после использования может быть связано с взаимными превращениями модификаций, которые могут зависеть или не зависеть от катализа процесса гидрирования. Установлено, что катализатор, нанесенный на гамма-оксид алюминия, в 10 раз более активен, чем катализатор на оксиде кремния. Открытие механизма превращений модификаций оксидов и гидроксидов металлов представляет значительный интерес для разработки новых селективных и экологически чистых катализаторов.

Два новых магнитных мезопористых нанокompозита ядро-оболочка Ni@mSiO₂ и Ni-N₂H₄@mSiO₂ были получены методом шаблонизации поверхностно-активных веществ [10]. Наночастицы никеля сначала получали из нитрата или хлорида никеля терморазложением и восстановлением гидразингидрата, затем покрывали мезопористой оболочкой и, наконец, спеканием и водородным восстановлением. Для сравнения, катализатор-носитель-носитель Ni/mSiO₂ был приготовлен традиционным методом соосаждения. Нанокompозит ядро-оболочка, состоящий из ядра наночастиц никеля и оболочки из мезопористого кремнезема, был охарактеризован методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и адсорбции-десорбции азота. Программируемое по температуре восстановление H₂ показало, что NiO в этих катализаторах в основном присутствовал в объемной фазе, а некоторые мелкие частицы NiO в Ni-N₂H₄@mSiO₂ легко восстанавливались. Результаты H₂-хемосорбции показали, что Ni/mSiO₂ имеет больше активных центров, но более низкое значение TOF по сравнению с катализаторами типа ядро-оболочка Ni@mSiO₂ и Ni-N₂H₄@mSiO₂. Как Ni@mSiO₂, так и Ni-N₂H₄@mSiO₂ показали более высокую активность и лучшую селективность, чем Ni/mSiO₂, в селективном гидрировании коричневого альдегида до гидрокоричного альдегида с выходом гидрокоричного альдегида более 90%. Благодаря высокому значению магнитного насыщения Ni-N₂H₄@mSiO₂ его можно легко переработать для повторного использования с помощью внешнего магнитного поля. Примечательно, что Ni-N₂H₄@mSiO₂ показал лучшую стабильность при гидрировании.

Металлический Ni демонстрирует высокую активность в различных реакциях гидрирования из-за присущей ему высокой способности к активации H₂, но он страдает от низкой хемоселективности в отношении целевых продуктов, когда в одной молекуле присутствуют две или более реакционноспособные функциональные группы [11]. Модификация другими металлами изменяет геометрическую и электронную структуру монометаллического никелевого катализатора, предоставляя возможность создания биметаллических катализаторов на основе никеля с повышенной активностью, хемоселективностью и долговечностью. В обзоре описаны гидрирующие свойства этих катализаторов, исходя из типичных методов получения биметаллических наночастиц на основе Ni. В большинстве случаев причины усиленного катализа обсуждаются на основе геометрических и электронных эффектов. Этот обзор дает новый взгляд на разработку более

эффективных и хорошо структурированных биметаллических каталитических систем на основе неблагородных металлов для реакций хемоселективного гидрирования.

Показано [12], что с быстрым развитием материаловедения наночастицы благородных металлов (НЧ) с настраиваемым размером и формой привлекли большое внимание, поскольку специально подобранные наночастицы чрезвычайно повлияли на каталитические характеристики. Помимо наночастиц благородных металлов, в последнее время в качестве катализаторов для различных типов реакций также используются легкодоступные наночастицы переходных металлов, такие как Ni-NP. В этом обзоре авторы представили в первую очередь работу по созданию наночастиц Ni с предсказуемым и контролируемым размером, формой, составом и морфологией. В частности, были проиллюстрированы пути синтеза контролируемых наночастиц Ni посредством химического восстановления, термического разложения, ультразвукового и микроволнового облучения в сочетании с использованием достаточно экологически чистых и недорогих альтернативных систем растворителей, таких как ионная жидкость или микроэмульсия без микроэмульсии. Особое внимание уделено последним достижениям исследований по использованию наночастиц Ni в качестве катализаторов каталитического гидрирования олефинов, α , β -ненасыщенных альдегидов и производных нитробензола, а также обобщены решающие факторы, влияющие на каталитическую активность наночастиц Ni.

Высокоупорядоченные мезопористые материалы открывают двери для новых возможностей в катализе благодаря своим исключительным внутренним свойствам [13]. В этом исследовании никель наносился на высокоупорядоченный мезопористый кремнезем (КИТ-6) методом мокрой пропитки, и его эффективность при гидрировании пищевого растительного масла сравнивалась с эффективностью Ni/активированного угля, полученного тем же методом, а также с неподдерживаемым никелем. Степень конверсии для состава 50 : 50 Ni/КИТ-6 составила 81% по сравнению с 29%, полученными для состава 50 : 50 Ni/активированные угли. Было обнаружено, что конверсия улучшается с увеличением массы нанесенного никеля на КИТ-6, таким образом, 20 : 80 Ni/КИТ-6 и 30 : 70 Ni/КИТ-6 дают конверсию 71% и 74% соответственно. Ключевыми преимуществами КИТ-6 при использовании в качестве материала-подложки являются очень большая площадь поверхности, открытая структура трехмерных двояко-непрерывных взаимосвязанных каналов и хорошо упорядоченные мезопоры, которые придают ему улучшенные характеристики массообмена.

Была разработана новая стратегия, способствующая взрыву, для изготовления трехкомпонентного никелевого и палладиевого катализатора Pd / Ni / NiO / GO на носителе из оксида графена для гидрирования нитрилов до вторичных аминов [14]. Взрыв во время синтеза катализатора был необходим для хорошего диспергирования палладия и разложения предшественников солей металлов. Палладиевый компонент хорошо закреплялся на листах оксида никеля и оксида графена, что регулировало каталитическую активность палладия. Эта особая структура способствовала переносу активных форм водорода, образующихся на палладиевом компоненте, на листы оксидов никеля (оксида) и графена, повышая каталитическую активность биметаллического катализатора. В этой работе была разработана эффективная стратегия изготовления многокомпонентного металлического катализатора с дешевым переходным металлом в качестве основного состава для селективного гидрирования нитрилов до вторичных аминов.

В патенте [15] предложен катализатор гидрирования, содержащий: наноникелевый носитель; и наночастицу благородного металла, выбранную из палладия, платины, рутения, родия или их смеси и соединенную с поверхностью наноникелевого носителя. Способ изготовления катализатора гидрирования включает стадии: (1) приготовление раствора ионов никеля; (2) добавление первого восстановителя к водному раствору ионов никеля с образованием реакционного раствора; (3) приложение магнитного поля к реакционному раствору для проведения реакции в течение первого заданного времени с получением наноносителя; (4) приготовление водного раствора ионов благородного металла; и (5)

помещение наноникелевого носителя в водный раствор ионов благородного металла, обеспечивающее соединение по меньшей мере части поверхности наноникелевого носителя с наночастицей благородного металла.

Каталитическое гидрирование нитроаренов с использованием газообразного водорода в качестве восстановителя с образованием замещенных производных анилина является важной реакцией в промышленности и научных исследованиях [16]. В этой работе авторы сообщают о способности к гидрированию нитроаренов наноструктурированного никелевого катализатора, синтезированного из комплекса никеля-салена и коммерчески доступного носителя из пористого кремнезема. Этот катализатор позволяет селективное гидрирование нитроаренов в мягких условиях, допуская при этом различные функциональные группы и чувствительные к гидрированию примеры, такие как йод, нитрил или олефиновые группы. Использование комплекса никеля-салена в качестве предшественника металла имеет решающее значение для наблюдаемой высокой активности и селективности.

Показано [17], что катализаторы с высокой селективностью играют ключевую роль в зеленой химии. В этой работе гранулированный Ni-катализатор Ренея с использованием углерода в качестве носителя (Raney Ni/C) был разработан путем смешивания фенольной смолы со сплавом Ni-Al, проведения карбонизации при высокой температуре и выщелачивания щелочным раствором. Сразу приготовленный катализатор Ренея Ni/C подходит для использования в реакторах с неподвижным слоем. Кроме того, он проявляет высокую активность и селективность при каталитическом гидрировании ацетона. Например, при температуре реакции 120°C конверсия ацетона может достигать 99,9%, а содержание основного побочного продукта метилизобутилкарбинол может быть снижено до 0,02% масс. Ni/C Ренея может представлять собой новый тип профилированных металлических катализаторов Ренея, которые являются важными катализаторами с неподвижным слоем в химической промышленности.

В работе [18] проведено каталитическое гидрирование в паровой фазе с использованием новых типов никелевого катализатора Урушибара. Новые типы U-Ni были получены из хлорида никеля и алюминия. U-Ni-BA и U-Ni-AA получали соответственно обработкой осажденного никеля щелочью или уксусной кислотой. Эти катализаторы довольно легко приготовить, и они оказались пригодными для гидрирования и прежде всего, для парофазного гидрирования наиболее удобен U-Ni-AA, поскольку он оказался высокоактивным, а носителем служил алюминий. Его также использовали при гидрировании в жидкой фазе. Следует отметить, что никель Урушибара был обнаружен Ёсиюки Урушибара в 1951 году, когда последний проводил исследования по уменьшению эстрон-эстрадиола. Для получения этого катализатора сначала никель осаждают в металлической форме путем взаимодействия раствора соли никеля с избытком цинка. Этот осажденный никель содержит относительно большие количества цинка и оксида цинка. Затем катализатор активируется путем разложения либо основанием, либо кислотой. Никелевые катализаторы Урушибара имеют разные обозначения. Наиболее распространены U-Ni-A и U-Ni-B. U-Ni-A получают путем разложения осажденного никеля кислотой, такой как уксусная кислота. U-Ni-B получают путем разложения с основанием, таким как гидроксид натрия. После разложения кислотой большая часть цинка и оксида цинка растворяется из катализатора, тогда как после разложения с помощью основания он все еще содержит значительные количества цинка и оксида цинка. Также возможно осаждение никеля с использованием алюминия или магния. Никель Урушибара не пирофорный. Его можно использовать в большинстве случаев гидрирования.

Применение никелевых катализаторов в реакциях гидрирования органических соединений также сообщалось в работах [19, 20].

В наших исследованиях проведено гидрирование трицикло(5.2.1.0^{2,6})-дека-3.8-диена в присутствии катализатора никеля на оксиде хрома (III)/ Процесс проводили в герметическом автоклаве при температуре 100-1200С и давлении водорода 5 атм. в течение

5-8 ч. Целью работы было получение тетрагидродициклопентадиена, являющегося эффективным компонентом для реактивных топлив.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Shadravan V., Bukas V., Gunasooriva K. Effect of manganese on the selective catalytic hydrogenation of COx in the presence of light hydrocarbons over Ni/Al₂O₃: An experimental and computational study // *ACS Catalysis*. 2020. Vol. 10. pp. 1535-1547.
2. Baqhbani A., Nejadian H.E., Habibzadeh S. Hydrogenation of pyrolysis gasoline by novel Ni-doped MOF derived catalysts from ZIF-8 and ZIF-67 // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12. pp. 19428-19435.
3. Sergeev A.G., Webb J.D., Hartwig J.F. A Heterogeneous Nickel Catalyst for the Hydrogenolysis of Aryl Ethers without Arene Hydrogenation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 50. pp. 20226-20229.
4. Konnerth H., Precht M.H. Nitrile hydrogenation using nickel nanocatalysts in ionic liquids // *New Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 41. N 18. pp. 9594-9697.
5. Zeifert B.H., Salmones J., Cabanas-Moreno J. Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008. Vol. 18. N 7. pp. 632-638.
6. Marin I.M., De Masi D., Lacroix L-M. Hydrodeoxygenation and hydrogenolysis of biomass-based materials using FeNi catalysts and magnetic induction // *Green Chemistry*. 2021. Vol. 28. N 5. pp. 2025-2036.
7. Shi-Chao Q., Zhang L., Elnaga H. Nano-sized nickel catalyst for deep hydrogenation of lignin monomers and first-principles insight into the catalyst preparation // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5. N 8. pp. 3948-3965.
8. Mikkolat J-P., Salmi T., Villela A. Hydrogenation of xylose to xylitol on sponge nickel catalyst: a study of the process and catalyst deactivation kinetics // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2003. Vol. 20. N 3. pp. 137-146.
9. Latypova A.R., Filipov D.V., Lefedova O.V. Environmentally safe synthesis of hydrogenation nickel catalysts // *Известия Высших Учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2019. Vol. 62. N 9. pp. 46-52.
10. Libo N., Chen L., Yuanyuan M. Preparation of nickel based core-shell catalysts and their catalytic hydrogenation of cinnamaldehyde // *CIESC Journal*. 2017. Vol. 68. N 11. pp. 4161-4168.
11. Yamanaka N., Shimazu Sh. Selective Hydrogenation Properties of Ni-Based Bimetallic Catalysts // *Engineering*. 2022. Vol. 3. N 1. pp. 60-77.
12. Yinyin Y., Zhenshan H. Soluble Nickel Nanoparticles for Catalytic Hydrogenation // *Cheminform*. 2013. Vol. 44. N 30. pp. 121-127.
13. Usman M., Alaje T., Ekwueme V.I. Investigation of the Catalytic Performance of a Novel Nickel/Kit-6 Nanocatalyst for the Hydrogenation of Vegetable Oil // *ISRN Chemical Engineering*. 2012. N 1-2. pp. 37-45.
14. Yang Y., Shaoyu Y., Pan H. Concerted catalysis of Ni-Pd/GO for selective nitriles hydrogenation to secondary amines // *Applied Catalysis A General*. 2022. Vol. 643. N5. pp. 118750-118756.
15. Pat. 3187264. EP. 2014. Hydrogenation catalyst and manufacturing method therefor // Wang Ch., Hung Ch., Huang L.
16. Klausfelder B., Kempe R.A. Highly Active Nickel Catalyst for the Selective Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2023. Vol. 649. N14. pp. 71-78.
17. Shuliang L., Jijia W., Peng H. Carbon-Supported Raney Nickel Catalyst for Acetone Hydrogenation with High Selectivity // *Molecules*. 2020. Vol. 25. N 4. pp. 803-808.
18. Kazuo H., Kenichi W., Jmao W. Catalytic Hydrogenation in Vapor Phase with Urushibara Nickel Catalyst // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1959. Vol. 32. N 1. pp. 6-9

19. Stankovic M., Krstic J., Gabrovskaja M. Supported Nickel-Based Catalysts for Partial Hydrogenation of Edible Oils // Chapter in book *New advances in hydrogenation processes*. 2017. 320 p.
20. Ostgard D.J., Roessier F., Karge R. The Treatment of Activated Nickel Catalysts for the Selective Hydrogenation of Pynitrile / Chapter in book *Catalysis of Organic Reactions*. 2006. 80 p.

REFERENCES

1. Shadravan V., Bukas V., Gunasooriva K. Effect of manganese on the selective catalytic hydrogenation of COx in the presence of light hydrocarbons over Ni/Al₂O₃: An experimental and computational study // *ACS Catalysis*. 2020. Vol. 10. pp. 1535-1547.
2. Baqhbani A., Nejadian H.E., Habibzadeh S. Hydrogenation of pyrolysis gasoline by novel Ni-doped MOF derived catalysts from ZIF-8 and ZIF-67 // *Sci. Rep.* 2022. Vol. 12. pp. 19428-19435.
3. Sergeev A.G., Webb J.D., Hartwig J.F. A Heterogeneous Nickel Catalyst for the Hydrogenolysis of Aryl Ethers without Arene Hydrogenation // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 50. pp. 20226-20229.
4. Konnerth H., Precht M.H. Nitrile hydrogenation using nickel nanocatalysts in ionic liquids // *New Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 41. N 18. pp. 9594-9697.
5. Zeifert B.H., Salmones J., Cabanas-Moreno J. Raney-nickel catalysts produced by mechanical alloying // *Reviews on Advanced Materials Science*. 2008. Vol. 18. N 7. pp. 632-638.
6. Marin I.M., De Masi D., Lacroix L-M. Hydrodeoxygenation and hydrogenolysis of biomass-based materials using FeNi catalysts and magnetic induction // *Green Chemistry*. 2021. Vol. 28. N 5. pp. 2025-2036.
7. Shi-Chao Q., Zhang L., Elnaga H. Nano-sized nickel catalyst for deep hydrogenation of lignin monomers and first-principles insight into the catalyst preparation // *Journal of Materials Chemistry A*. 2017. Vol. 5. N 8. pp. 3948-3965.
8. Mikkolat J-P., Salmi T., Villela A. Hydrogenation of xylose to xylitol on sponge nickel catalyst: a study of the process and catalyst deactivation kinetics // *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2003. Vol. 20. N 3. pp. 137-146.
9. Latypova A.R., Fillipov D.V., Lefedova O.V. Environmentally safe synthesis of hydrogenation nickel catalysts // *Известия Высших Учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2019. Vol. 62. N 9. pp. 46-52.
10. Libo N., Chen L., Yuanyuan M. Preparation of nickel based core-shell catalysts and their catalytic hydrogenation of cinnamaldehyde // *CIESC Journal*. 2017. Vol. 68. N 11. pp. 4161-4168.
11. Yamanaka N., Shimazu Sh. Selective Hydrogenation Properties of Ni-Based Bimetallic Catalysts // *Engineering*. 2022. Vol. 3. N 1. pp. 60-77.
12. Yinyin Y., Zhenshan H. Soluble Nickel Nanoparticles for Catalytic Hydrogenation // *Cheminform*. 2013. Vol. 44. N 30. pp. 121-127.
13. Usman M., Alaje T., Ekwueme V.I. Investigation of the Catalytic Performance of a Novel Nickel/Kit-6 Nanocatalyst for the Hydrogenation of Vegetable Oil // *ISRN Chemical Engineering*. 2012. N 1-2. pp. 37-45.
14. Yang Y., Shaoyu Y., Pan H. Concerted catalysis of Ni-Pd/GO for selective nitriles hydrogenation to secondary amines // *Applied Catalysis A General*. 2022. Vol. 643. N5. pp. 118750-118756.
15. Pat. 3187264. EP. 2014. Hydrogenation catalyst and manufacturing method therefor // Wang Ch., Hung Ch., Huang L.
16. Klausfelder B., Kempe R.A. Highly Active Nickel Catalyst for the Selective Hydrogenation of Functionalized Nitroarenes // *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2023. Vol. 649. N 14. pp. 71-78.
17. Shuliang L., Jijia W., Peng H. Carbon-Supported Raney Nickel Catalyst for Acetone Hydrogenation with High Selectivity // *Molecules*. 2020. Vol. 25. N 4. pp. 803-808.

18. Kazuo H., Kenichi W., Jamao W. Catalytic Hydrogenation in Vapor Phase with Urushibara Nickel Catalyst // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1959. Vol .32. N 1. pp. 6-9.
19. Stankovic M., Krstic J., Gabrovska M. Supported Nickel-Based Catalysts for Partial Hydrogenation of Edible Oils // Chapter in book New advances in hydrogenation processes. 2017. 320 p.
20. Ostgard D.J., Roessier F., Karge R. The Treatment of Activated Nickel Catalysts for the Selective Hydrogenation of Pynitrile / Chapter in book Catalysis of Organic Reactions. 2006. 80 p.

Информация об авторах

М.М. Гурбанова – научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

С.С. Алиев – докторант лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

А.Г. Гасанов – доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

И.Г. Аюбов – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

M.M. Qurbanova – researcher of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

S.S. Aliyev – doctoral student of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

A.H. Gasanov – doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

I.H. Ayyubov – doctor of chemical sciences, docent of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Иса Ага оглу Джафаров

Азербайджанский государственный педагогический университет, Баку, Азербайджан

Автор, ответственный за переписку: Иса Ага оглу Джафаров,

eldar_mamedbeyli@mail.ru

ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВАНИЙ МАННИХА В КАЧЕСТВЕ АНТИКАНЦЕРНЫХ ПРЕПАРАТОВ

Аннотация. Злокачественная опухоль представляет собой опухоль, свойства которой чаще всего делают её крайне опасной для жизни организма. Злокачественная опухоль состоит из раковых клеток. В результате ракового заболевания образуются бесконтрольно делящиеся клетки, способные к инвазии в прилежащие ткани и метастазированию в отдаленные органы. Раковая болезнь связана с нарушением пролиферации и дифференцировки клеток вследствие генетических нарушений. В связи с этим разработка лекарств и методов лечения злокачественных опухолей является важной и до сих пор не решённой научной задачей. В представленной работе показаны результаты исследований в области применения оснований Манниха в качестве антиканцерных препаратов в фармацевтической химии. Показано наличие высокой биологической активности синтезированных оснований Манниха, а также их высокая цитотоксичность в отношении раковых клеток.

Ключевые слова: основания Манниха, реакция аминометилирования, антиканцерная активность

Isa Aga Jafarov

Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan

Correspondent author: Isa Aga Jafarov,

eldar_mamedbeyli@mail.ru

APPLICATION OF MANNICH BASES AS ANTI-CANCER DRUGS

Abstract. A malignant tumor is a tumor, the properties of which most often make it extremely dangerous for the life of the organism. A malignant tumor is made up of cancer cells. As a result of cancer, uncontrollably dividing cells are formed that are capable of invasion into adjacent tissues and metastasis to distant organs. Cancer disease is associated with impaired cell proliferation and differentiation due to genetic disorders. In this regard, the development of drugs and methods for the treatment of malignant tumors is an important and still unsolved scientific problem. The presented work shows the results of studies in the field of application of Mannich bases as anticancer drugs in pharmaceutical chemistry. The presence of high biological activity of the synthesized Mannich bases, as well as their high cytotoxicity against cancer cells, was shown.

Key words: biological activity, antibacterial properties, imidazoles, drugs, gram-positive bacteria

Основания Манниха обладают высокой биологической активностью, причем их активность проявляется в широком спектре биологических функций. Так, в обзоре [1] рассмотрена биологическая активность оснований Манниха, а также изучена взаимосвязь между их структурой и биологической активностью. Обзор широко охватывает литературные сообщения, раскрывающие основания Манниха как противораковые и цитотоксические агенты или соединения с потенциальной антибактериальной и противогрибковой активностью в последнее десятилетие. Также были включены наиболее важные исследования активности оснований Манниха в качестве антимикобактериальных

средств, противомаларийных средств или кандидатов в противовирусные средства. Обзор содержит также подробное описание противосудорожной, противовоспалительной, анальгезирующей и антиоксидантной активности оснований Манниха. Кроме того, были представлены некоторые второстепенные биологические активности оснований Манниха, такие как их способность регулировать кровяное давление или ингибировать агрегацию тромбоцитов, их противопаразитарное и противоязвенное действие, а также их использование в качестве средств для лечения психических расстройств.

Таблица 1.

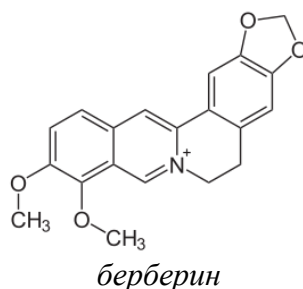
Основания Манниха и их биологически активные свойства

Основания Манниха Субстрат-CH ₂ -NR ₂	Биологически активные свойства
	Антибактериальные
	Антифунгальные
	Антиканцерные
	Антималарийные
	Антивирусные
	Антиконвульсантные
	Антиинфламаторные
	Анальгетические
	Антиоксидантные
	Энзим ингибирующие
	Рецепторы лигандов
	Антимикобактериальные

Цель работы [2]: явилась оценка противораковой активности селективных оснований Манниха методами *in silico*. В качестве методов использован рентгеноструктурный анализ белка рецептора эстрогена (PDB ID 2YAT), который был загружен из банка данных белков (PDB) и состыкован с целевыми основаниями Манниха. с использованием клиентского программного обеспечения Accelrys Discovery Studio версии 2.5. На основании результатов анализа *in silico* целевых соединений со стандартным лекарственным средством тамоксифена идентифицировано соединение с наилучшей стыковкой, и его противораковая активность подтверждена с помощью анализа MTS *in vitro* с использованием Raju и Jurkat. клеточные линии. Показано, что соединение основания Манниха N-[(дифениламино)метил]ацетамид показало в четыре раза более высокую активность, чем стандартный тамоксифен, и может быть использовано для преодоления лекарственной устойчивости белка рецептора эстрогена.

В работе [3] была предоставлена 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, эффекта конъюгации, тогда как функциональность основания Манниха была введена в положение С-12 берберина. Каркасы были исследованы на их антиоксидантный потенциал по нейтрализации свободных радикалов в анализах FRAP и DPPH, а также на проверку их способности восстанавливать Fe⁺³ в анализе ABTS. Потенциал удаления радикалов конечных производных 4a - j оказался превосходным при IC₅₀ <13 мкг/мл и < 8 мкг/мл в анализах DPPH и ABTS, соответственно, в то время как некоторые аналоги показали значительную восстановительную способность Fe⁺³ с поглощением около 2 нм в анализе FRAP. Противораковые эффекты указанных соединений проверяли в отношении клеточной линии рака шейки матки Hela и Caski, адаптируя анализ SRB, в котором полученные аналоги продемонстрировали < 6 мкг/мл IC₅₀ и >30 терапевтических индексов, таким образом проявляя низкие значения цитотоксичности в отношении малина. Линии клеток почки собаки Дарби (MDCK) в CC50с >125 мкг/мл. Следовательно, на основании

результатов биотестирования можно утверждать, что эти аналоги являются двойными активными агентами, поскольку поглотители активных форм кислорода и ингибиторы раковых клеток, поскольку соединения с функциональной группой галогена, имеют общий хороший фармакологический потенциал в анализах, изученных в этом исследовании.



Новые монооснования Манниха (2-(4-гидрокси-3-((4-замещенный фенилпиперазин-1-ил)метил)бензилиден)-2,3-дигидро-1H-инден-1-он) были получены для оценки их цитотоксических/противораковых свойств, а также их ингибирующего действия на изоферменты карбоангидразы I и II человека (hCA I и II) [4]. Аминовую часть заменили на [N-фенилпиперазин (1), N-бензилпиперазин (2), 1-(2-фторфенил)пиперазин (3), 1-(4-фторфенил)пиперазин (4), 1-(2-метоксифенил)пиперазин (4),)пиперазин (5)]. Структура синтезированных соединений охарактеризована методом ЯМР ¹H, ¹³C ЯМР и HRMS спектроскопии. Результаты цитотоксичности серии показали, что соединение 4 имело самое высокое значение избирательности опухоли (TS: 59,4), возможно, за счет индуцирования некротической гибели клеток в серии. Кроме того, все синтезированные соединения показали хороший профиль ингибирования в отношении изоферментов hCA I и II со значениями K_i между 29,6 и 58,4 нМ и 38,1-69,7 нМ соответственно. Эти значения были ниже, чем у эталонного соединения AZA. Однако представляется, что соединения 4 и 2 можно рассматривать как соединения-лидеры исследований КА с наименьшими значениями K_i в серии для дальнейших разработок.

Показано [5], что природные и синтетические нафтохиноны известны большим количеством видов биологической активности. Лавсон (2-гидрокси-1,4-нафтохинон) представляет собой простейшее встречающееся в природе соединение, получаемое из высушенных листьев хны (*Lawsonia inermis*). В литературе сообщалось, что некоторые производные лавсона проявляют противораковую активность. Следовательно, был разработан чистый и простой однореакторный метод для синтеза новых аминафтохинонов, полученных из лавсона, с помощью трехкомпонентной реакции Манниха при комнатной температуре для потенциального противоракового применения. Авторы представляют небольшую серию оснований Манниха с различными аминами и ароматическими альдегидами с выходом от среднего до высокого. Синтезированные соединения охарактеризованы различными спектроскопическими методами. Противораковая активность (анализ 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолия бромид (МТТ)) вместе с оценкой морфологии ядра (4',6'-диамино-2-фенилндола или окрашивание DAPI), представлены оценка апоптоза (окрашивание акридиновым оранжевым/бромистым этидием), анализ гемолиза и ДНК-лестницы на клеточной линии HepG2 карциномы печени человека.

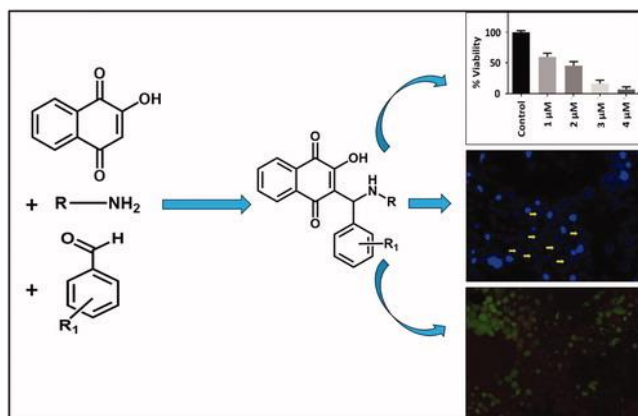


Рис. 1. Схема синтеза аминафтохинонов на основе трехкомпонентной реакции [5].

Синтез шести оснований Манниха, полученных из гидроксикумаринов, осуществлен с умеренными выходами, два из этих производных описаны впервые [6]. Конформационный анализ был выполнен с помощью теоретических расчетов DFT, объясняющих образование стабильных шестичленных колец на основе внутримолекулярных водородных связей внутри структуры. Эти результаты коррелировали с антипролиферативной активностью. Биологическая активность оснований Манниха посредством их антипролиферативной активности в линии раковых клеток HeLa описана впервые, что свидетельствует о том, что соединения способны ингибировать пролиферацию при раке шейки матки более чем на 60%. Точно так же теоретическое моделирование фотофизических свойств было реализовано с многообещающими результатами.

В работе [7] серия реакций с изолированными природными флавоноидами (2-фенилхромен-4-он) и флаваноном (2,3-дигидро-2-фенилхромен-4-он) через основание Манниха была проведена в однореакторной трехкомпонентной реакции. Исследована взаимосвязь структура-активность (SAR), которая показывает противораковую активность природных соединений и их оснований Манниха. Флавоны заменены на имин в положении С-8, а у флаванонов реакция протекает в положениях С-8 и С-3. Спектроскопические методы охарактеризовали все выделенные и вновь синтезированные производные. Противораковую активность проверяли на HeLa и MCF-7 (линии раковых клеток) и ВНК-21 (линия нормальных клеток). Использование иодида пропидия (PI) и окрашивание DAPI в качестве флуоресцентной микроскопии подтвердило апоптотический эффект сильнодействующего соединения. Кроме того, его оценивали с помощью анализа клеточного цикла с помощью проточной цитометрии, активных форм кислорода и продукции лактатдегидрогеназы. Активность каспаз-9 и -3 оценивали по потенциалу митохондриальной мембраны. Производное нарингенина ((2S)-4',5,7-тригидроксифлаван-4-он), в котором реакции происходят в положении С-3, были активнее других.

Целью работы [8] была предоставить новые рационализированные производные на основе ядра берберина, которые могут проявлять многообещающую антиоксидантную и цитотоксическую активность. Было получено N-основание Манниха изохинолинового алкалоида - берберина, содержащего замещенные бензотиазольные фрагменты. Новые синтезированные аналоги были проверены *in vitro* на антиоксидантную эффективность в отношении свободных радикалов 2,2-дифенил-1-пикрилгидразида (DPPH) и 2,2'-азино-бис(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS) и *in vitro* цитотоксичность по отношению к клеточным линиям рака шейки матки (HeLa и CaSki), клеточной линии рака яичников (SK-OV-3) и клеточной линии рака почки человека (Caki-2). Цитотоксичность соединений по отношению к нормальным клеточным линиям исследовали с использованием нераковой клеточной линии почки собаки Madin-Darby (MDCK). Показано, что аналоги, содержащие метоксигруппу, кислотную функциональность и цианогруппу, продемонстрировали замечательный потенциал удаления радикалов в биоанализах DPPH и ABTS. Мощная цитотоксичность, проявляемая берберином в отношении клеточной линии

HeLa, объясняется наличием 2-аминобензотиазольного фрагмента и его 6-хлорконгенера в бербериновом ядре, а также 6-цианогруппы в бензотиазольном ядре. Кольцо показало сильную чувствительность к клеточной линии CaSki, в то время как подвергшиеся воздействию каркасы продемонстрировали пониженную активность в отношении клеточной линии SK-OV-3. Кроме того, соединение с фрагментом 2-аминобензотиазола, соединение с метоксифункциональной группой и соединение с цианогруппой проявили наиболее выраженный цитотоксический эффект в клеточной линии Saki-2. Их структура была выяснена с помощью FT-IR, ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР и элементного анализа. Установлено, что основания N-Манниха берберина были эффективно получены с использованием фармакологически разнообразных замещенных 2-аминобензотиазольных соединений, и конечные соединения оказались чрезвычайно активными в антиоксидантном и цитотоксическом анализе.

В работе [9] осуществлен синтез гибридирующихся молекул на основе соединения 6-(4-фенилпиперазин-1-ил)пиридин-3-иламина путем усиления его биологической активности с другими гетероциклами и определения противораковой активности полученных соединений. С этой целью в качестве ведущего соединения использовали 6-(4-фенилпиперазин-1-ил)пиридин-3-иламин (4), известное своей противоопухолевой активностью. Синтез ведущего соединения осуществлен с использованием 1-(5-нитропиридин-2-ил)-4-фенилпиперазина (3), полученного по новой методике взаимодействием N-фенилпиперазина (2) и 2-хлор-5-нитропиридин. 6-(4-фенилпиперазин-1-ил)пиридин-3-иламин (4) превращали в соединение 5, активное промежуточное соединение, путем замещения одного из атомов водорода амина этилбромацетатом. К полученному сложноэфирному продукту (5) с последующим гидразированием (6) добавляли арилизоцианат для получения активного промежуточного соединения (8). Затем путем серии замещений через реакции циклизации и конденсации были синтезированы тиазолидинон (9), 1,3,4-оксадиазол (7) и 1,2,4-триазол (10). Новые основания Манниха (11a-f и 12a-f) были получены с использованием гетероциклов оксазола (7) и триазола (10) с праймерами или вторичными аминсоединениями. Характеристика соединений была завершена с использованием методов спектроскопии FT IR, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, HRMS и метода элементного анализа. Затем химические вещества были протестированы на их противораковую активность в отношении клеточных линий рака предстательной железы PC3 [ATCC, CRL-1435], LNCaP [ATCC, CRL-1740] и DU145 [ATCC, HTB-81]. Результаты показали, что основания Манниха проявляли умеренную цитотоксическую активность в отношении протестированных раковых клеток.

Сообщается [10], что в исследованиях противоопухолевых препаратов существует потребность в синтезе соединений с селективной цитотоксичностью по сравнению с имеющимися на рынке противоопухолевыми препаратами. Текущее исследование было направлено на определение цитотоксичности бис-оснований Манниха в отношении плоскоклеточной карциномы полости рта человека (OSCC). Основания Манниха показали многообещающую цитотоксичность в низком микромолярном диапазоне в диапазоне 1,7-27 мкМ против линий клеток OSCC. Соединения с самым высоким значением селективности экспрессии (PSE) (318,1) и с самым высоким значением избирательности опухоли (TS) (TS1: 11,2, TS2: 15,8) показали многообещающую селективную цитотоксичность по отношению к линиям раковых клеток. Кроме того, Вестерн-блот-анализ показал, что синтезированное соединение индуцирует активацию каспазы-3 в клетках HSC-2.

Синтезирован ряд 5-(пиридин-4-ил)-N-замещенных-1,3,4-оксадиазол-2-аминов (3a-d), 5-(пиридин-4-ил)-N-замещенных-1, циклизацией производных гидразинкарботиоамида, полученных из гидразида изоникотиновой кислоты [11]. Аминоалкилирование указанных соединений формальдегидом и различными вторичными аминами дает основания Манниха. Строение вновь синтезированных соединений подтверждено на основании их спектральных данных и элементного анализа. Все соединения были проверены на их противораковую активность *in vitro* в отношении шести линий раковых клеток человека и нормальных клеток

фибробластов. Шестнадцать из испытанных соединений проявляли значительную цитотоксичность в отношении большинства клеточных линий. Было обнаружено, что синтезированные основания Манниха проявляют наибольшую активность. Основание Манниха показало более сильную цитотоксическую активность против рака желудка NUGC (IC₅₀=0,021 мкМ), чем стандартный CHS 828 (IC₅₀=0,025 мкМ). Нормальные клетки фибробластов WI38 были поражены в гораздо меньшей степени (IC₅₀>10 мкМ).

Ряд из 18 новых оснований N-Манниха, полученных из 5-адамантил-1,2,4-триазол-3-тиона, был синтезирован и охарактеризован с использованием ЯМР-спектроскопии и метода рентгеновской дифракции [12]. Все производные оценивали на предмет их противоракового потенциала в отношении четырех линий раковых клеток человека. Несколько испытанных соединений проявили хорошую цитотоксическую активность в отношении клеточных линий K562 и HL-60 наряду с выраженной селективностью, показывая более низкую цитотоксичность в отношении нормальных фибробластов MRC-5 по сравнению с раковыми клетками. Влияние полученных соединений на клеточный цикл исследовали методом проточной цитометрии. Установлено, что эти соединения вызывают накопление клеток в фазах subG1 и G1 клеточного цикла и индуцируют каспазозависимый апоптоз, в то время как антиангиогенные эффекты этих аддуктов подтверждены в ЭА. hu926 с использованием анализа образования трубочек. Далее взаимодействие белка Вах с исследуемым соединением было исследовано с помощью молекулярного моделирования с применением комбинированного подхода молекулярного докинга/молекулярной динамики.

9-деметилованное производное изохинолинового алкалоида берберина было дериватизировано по его изохинолиновому фрагменту с использованием енаминов, полученных из формальдегида и морфолина, пиперидина, карбазола и шести пиперазинов с различными замещениями, с образованием оснований Манниха, биологические эффекты которых оценивались *in vitro*. [13]. Стандартные тесты определили их потенциал удаления радикалов и антиоксидантную способность, снижающую содержание железа (FRAP). Эффективность ингибирования роста рака оценивали с использованием клеточных линий рака шейки матки HeLa и CaSki, а их цитотоксичность по отношению к нормальным клеточным линиям оценивали с использованием клеточных линий почек собак Madin-Darby (MDCK). Производные пиперазина, содержащие гетероциклический заместитель азота, такой как пиридинное или пиримидинное кольцо, оказались наиболее активными антиоксидантными и противоопухолевыми агентами.

Синтезирован ряд 3-замещенных 4-[5-(4-метокси-2-нитрофенил)-2-фурфурилен]амино-5-меркапто-1,2,4-триазолов [14]. Аминотетилирование этих соединений формальдегидом и различными вторичными аминами дает основания Манниха. Эти соединения были охарактеризованы на основе данных ИК, ¹H-ЯМР, масс-спектрометрии и элементного анализа. Недавно синтезированные соединения были проверены на их противораковую активность в отношении панели из 60 клеточных линий, полученных из семи типов рака, а именно рака легких, толстой кишки, меланомы, почек, яичников, ЦНС и лейкемии. Некоторые из соединений были немного более мощными, чем используемые в медицине контрольные препараты.

Сообщается [15], что фенольные основания Манниха, полученные из гидроксикалконов, демонстрируют замечательную цитотоксическую активность в отношении линий раковых клеток. Однако точный механизм действия до сих пор частично не выяснен. Исследовано взаимодействие двух гидроксикалконов и их производных Манниха с ДНК тимуса теленка (цДНК). Для изучения взаимодействия использовали тонкослойную хроматографию и спектроскопию в УФ-видимой области. Константу связывания определяли спектрофотометрическим титрованием в УФ-видимой области. Активность соединений в отношении расщепления ДНК изучали с помощью электрофореза в агарозном геле. Взаимодействие соединений с цтДНК показало относительно высокую внутреннюю константу связывания (4-5×10⁴ M⁻¹). Результаты указывают на наличие слабых нековалентных взаимодействий между исследованными

производными с цДНК. Некоторые соединения показали небольшую активность в отношении расщепления ДНК pBR322. Установлено, что полученные результаты дают дополнительные сведения о ранее задокументированной цитотоксичности против опухолевых клеточных линий гидроксихалконов и их производных Манниха.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cheorghie R. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. Vol. 89, N 7. pp. 743-816.
2. Muruganandam L., Maheswari R. Anticancer studies of selective Mannich bases in silico method // *International Journal of Current Pharmaceutical Research*. 2018. Vol. 10, N 2. pp. 81-87.
3. Bhupendra M., Rahul P., Keim 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. Tugrak M., Gul H., Bandow K., Sakaqani H. Synthesis and biological evaluation of some new mono Mannich bases with piperazines as possible anticancer agents and carbonic anhydrase inhibitors // *Bioorg. Chem.* 2019. Vol. 90. pp. 103095-103101.
5. Pratik N., Falquni S., Hitarthi V., Devkar R. Synthesis and characterization of Mannich bases of lawsone and their anticancer activity // *Synthetic Communications*. 2020. Vol. 50, N 11. pp. 1724-1735.
6. Durand-Niconoff J.S., Ortiz-Blanco E., Sosa-Ortiz G., Olivares J., Juarez E. Mannich bases of hydroxycoumarins: synthesis, DFT/QTAIM computational study and assessment of biological // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11, N 50. pp. 31260-31271.
7. Bhatti H.A., Rubina R., Faisal R., Sumera Z. Synthesis and antitumor activities of novel Mannich base derivatives derived from natural flavonoids // *Human Health*. 2020. Vol. 2, N 2. pp. 131-137.
8. Mistry B., Keum Y-S., Pandurangan M., Hwan D. Synthesis and Evaluation of Antioxidant and Cytotoxicity of the N-Mannich Base of Berberine Bearing Benzothiazole Moieties // *Anti-Cancer agent in Medicinal Chemistry/ Formerly Current Medicinal Chemistry*. 2017. Vol. 17, N 12. pp. 24-29.
9. Demirci S., Demirbas N. Anticancer activities of novel Mannich bases against prostate cancer cells // *Medicinal Chemistry Research*. 2019. Vol. 28. pp. 1945-1958.
10. Yamali C., Gul H. Cytotoxic effects of Mannich bases via induction of caspase-3 pathway on human oral squamous cell carcinoma // *Journal of the Turkish Chemical Society*. 2021. Vol. 8, N 1. pp. 187-194.
11. Youssef N., Megally A., Monir K. Synthesis and anticancer evaluation of 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles, 1,2,4-triazoles and Mannich bases // *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. 2015. Vol. 63, N 5. pp. 369-376.
12. Milosev M., Jakovljavic K., Joksovic M., Stanojkovic T. Mannich bases of 1,2,4-triazole-3-thione containing adamantane moiety: Synthesis, preliminary anticancer evaluation, and molecular modeling studies // *Chem. Biol. Drug. Des.* 2017. Vol. 89, N 6. pp 943-952.
13. Bhupendra M., Patel R., Young S-K., Noorzai R. Synthesis of Mannich base derivatives of berberine and evaluation of their anticancer and antioxidant effects // *Journal of Chemical Research*. 2016. Vol. 40, N 2. pp. 321-326.
14. Shivarama B., Verendra B., Shivananda M., Poojary B. Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1,2,4-triazoles // *Eur. J. Med. Chem.* 2003. Vol. 38, N 7-8. pp. 759-767.
15. Rozmer Z., Bernardes A., Caridad N., Perjesi P. Study on the Interaction of 4'-Hydroxychalcones and their Mannich Derivatives with Calf Thymus DNA by TLC and Spectroscopic Methods, a DNA Cleavage Study // *Open Medicinal Chemistry Journal*. 2020. Vol. 14. pp. 122-129.

REFERENCES

1. Cheorghie R. Mannich bases in medicinal chemistry and drug design // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2015. Vol. 89, N 7. pp. 743-816.
2. Muruganandam L., Maheswari R. Anticancer studies of selective Mannich bases in silico method // *International Journal of Current Pharmaceutical Research*. 2018. Vol. 10, N 2. pp. 81-87.
3. Bhupendra M., Rahul P., Keim 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. Tugrak M., Gul H., Bandow K., Sakaqani H. Synthesis and biological evaluation of some new mono Mannich bases with piperazines as possible anticancer agents and carbonic anhydrase inhibitors // *Bioorg. Chem.* 2019. Vol. 90. pp. 103095-103101.
5. Pratik N., Falquni S., Hitarthi V., Devkar R. Synthesis and characterization of Mannich bases of lawsone and their anticancer activity // *Synthetic Communications*. 2020. Vol. 50, N 11. pp. 1724-1735.
6. Durand-Niconoff J.S., Ortiz-Blanco E., Sosa-Ortiz G., Olivares J., Juarez E. Mannich bases of hydroxycoumarins: synthesis, DFT/QTAIM computational study and assessment of biological // *RSC Advances*. 2021. Vol. 11, N 50. pp. 31260-31271.
7. Bhatti H.A., Rubina R., Faisal R., Sumera Z. Synthesis and antitumor activities of novel Mannich base derivatives derived from natural flavonoids // *Human Health*. 2020. Vol. 2, N 2. pp. 131-137.
8. Mistry B., Keum Y-S., Pandurangan M., Hwan D. Synthesis and Evaluation of Antioxidant and Cytotoxicity of the N-Mannich Base of Berberine Bearing Benzothiazole Moieties // *Anti-Cancer agent in Medicinal Chemistry/ Formerly Current Medicinal Chemistry*. 2017. Vol. 17, N 12. pp. 24-29.
9. Demirci S., Demirbas N. Anticancer activities of novel Mannich bases against prostate cancer cells // *Medicinal Chemistry Research*. 2019. Vol. 28. pp. 1945-1958.
10. Yamali C., Gul H. Cytotoxic effects of Mannich bases via induction of caspase-3 pathway on human oral squamous cell carcinoma // *Journal of the Turkish Chemical Society*. 2021. Vol. 8, N 1. pp. 187-194.
11. Youssef N., Megally A., Monir K. Synthesis and anticancer evaluation of 1,3,4-oxadiazoles, 1,3,4-thiadiazoles, 1,2,4-triazoles and Mannich bases // *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*. 2015. Vol. 63, N 5. pp. 369-376.
12. Milosev M., Jakovljavic K., Joksovic M., Stanojkovic T. Mannich bases of 1,2,4-triazole-3-thione containing adamantane moiety: Synthesis, preliminary anticancer evaluation, and molecular modeling studies // *Chem. Biol. Drug. Des.* 2017. Vol. 89, N 6. pp. 943-952.
13. Bhupendra M., Patel R., Young S-K., Noorzai R. Synthesis of Mannich base derivatives of berberine and evaluation of their anticancer and antioxidant effects // *Journal of Chemical Research*. 2016. Vol. 40, N 2. pp. 321-326.
14. Shivarama B., Verendra B., Shivananda M., Poojary B. Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1,2,4-triazoles // *Eur. J. Med. Chem.* 2003. Vol. 38, N 7-8. pp. 759-767.
15. Rozmer Z., Bernardes A., Caridad N., Perjesi P. Study on the Interaction of 4'-Hydroxychalcones and their Mannich Derivatives with Calf Thymus DNA by TLC and Spectroscopic Methods, a DNA Cleavage Study // *Open Medicinal Chemistry Journal*. 2020. Vol. 14. pp. 122-129.

Информация об авторах

И.А. Джафаров – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры химии Азербайджанского государственного педагогического университета;

Information about authors

I.A. Jafarov – candidate of chem. sci. senior lecturer of Azerbaijan State Pedagogical University.

УДК 547.541.3

Ирада Мамед гызы Мамедова

*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Ирада Мамед гызы Мамедова,
irade_memmedova@gmail.com*

НОРБОРНЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРЕПАРАТЫ В КАЧЕСТВЕ ФАРМАКОФОРОВ

Аннотация. Производные бицикло(2.2.1)-гептенового ряда (норборнена и его насыщенного аналога – норборнана) обладают высокой биологической активностью и литературные сообщения последних лет показывают наличие ряда фармакологически активных свойств у соединений этого ряда. В работе показаны разработка и синтез новых лекарственных препаратов на основе производных норборнена, а также перспективы их применения в фармацевтической промышленности. Автором работы осуществлен синтез новых производных бицикло(2.2.1)-гептенового ряда на основе реакции диенового синтеза с участием цикlopentadiена и моноэфиров некоторых дикарбоновых кислот.

Ключевые слова: бицикло(2.2.1)-гептен, норборненовый фрагмент, норборнан, антимикробная и антифунгальная активность, микроорганизмы

Irada M. Mamedova¹

*¹Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Irada M. Memmedova,
irade_memmedova@gmail.com*

NORBORNENE-CONTAINING PREPARATIONS AS PHARMACOPHORES

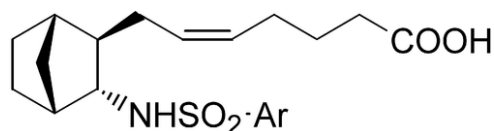
Abstract. Derivatives of the bicyclo(2.2.1)-heptene series (norbornene and its saturated analogue, norbornane) have high biological activity, and recent literature reports show the presence of a number of pharmacologically active properties in compounds of this series. The paper shows the development and synthesis of new drugs based on norbornene derivatives, as well as the prospects for application of this compounds in pharmaceutical chemistry. Un the present work authors carried out the synthesis of new derivatives of the bicyclo(2.2.1)-heptene series based on the reaction of diene synthesis with the participation of cyclopentadiene and monoesters of some dicarboxylic acids. Their antimicrobial properties against various pathogenic microorganisms have been studied.

Key words: bicyclo(2.2.1)-heptene, norbornene fragment, norbornane, antimicrobial and antifungal activity, microorganisms

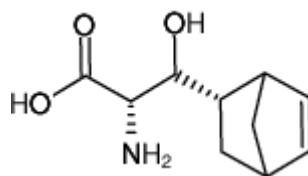
Производные бицикло(2.2.1)-гептен(ан)ового ряда (норборнена и его насыщенного аналога норборнана) находят широкое применение в фармацевтической химии, поскольку соединения этого ряда составляют основу целого ряда лекарственных препаратов. В связи с этим, поиск и разработка новых лекарственных препаратов на основе бицикло(2.2.1)-гептена, синтез этих соединений в рацемической и хиральной формах представляет важный научный и практический интерес в области фармакологии и фармацевтики.

Так, в работе [1] были синтезированы новые антагонисты рецептора простагландина D2(PGD2) как потенциальный новый класс противоаллергических средств, имеющих бицикло[2.2.1]гептановую кольцевую систему с сульфонамидными группами. Некоторые из них проявляют чрезвычайно сильный антагонизм в отношении рецептора PGD2 в анализах

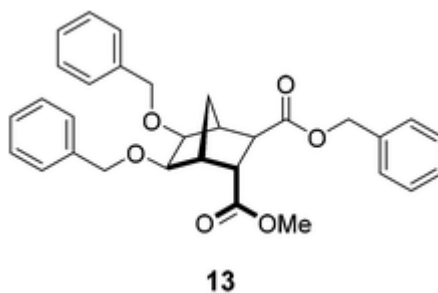
связывания радиолиганда и образования цАМФ со значениями IC50 ниже 50 нМ и гораздо меньшим антагонизмом в отношении рецепторов TXA2 и PG12. Эти мощные препараты обладают способностью к подавлению воспалительных процессов, имеющих место в организме при разного рода заболеваниях. Это исследование имеет не только важное клиническое значение, но также предоставляет экспериментальные результаты подтверждающие факт того, что PGD2 играет важную роль в патогенезе аллергических заболеваний.



Предложена новая аминокислота на основе норборнена – 3-норборнен-L-серин. Реакция Дильса-Альдера с обратной потребностью в электронах новой аминокислоты, содержащей норборненовый фрагмент, с тетразинами является биоортогональной реакцией, которая обладает исключительной кинетикой (0,59 М-1с-1) и селективностью. Как карбоновая кислота, так и аминная функциональность в 3-норборнен-L-серине делают его идеальным линкером для функционализации различных соединений с использованием системы сочетания N-гидроксисукцинимидного эфира и амина и карбоновой кислоты [2].

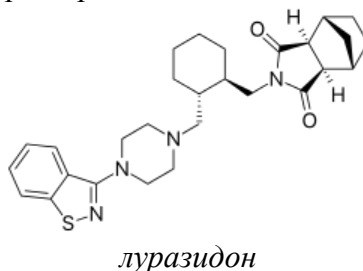


Смешанный эфир бицикло[2.2.1]гептановой кислоты предложен в качестве антибиотика в отношении целого ряда патогенных микроорганизмов [4].

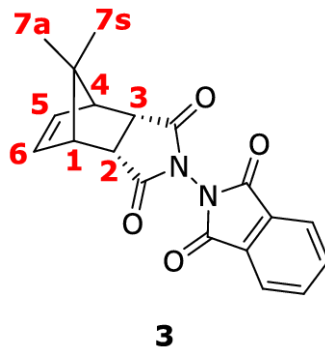


Аминонорборнаны, синтезированные посредством фотохимических превращений аминоклопропанов были оценены на метаболическую стабильность и показали отсутствие склонности к образованию реактивных метаболитов, что указывает на потенциальную биоизостерическую роль 1-аминонорборнанов, содержащих морфолиновый фрагмент [4]

Луразидон представляет собой антипсихотический препарат, используемый для лечения шизофрении и биполярного расстройства.



Новый протираковый препарат (3) был предложен на основе N-фталимидного производного норборненового ряда



Синтез этого биологически активного соединения осуществлен посредством нескольких стадий из циклопентадиена по схеме:

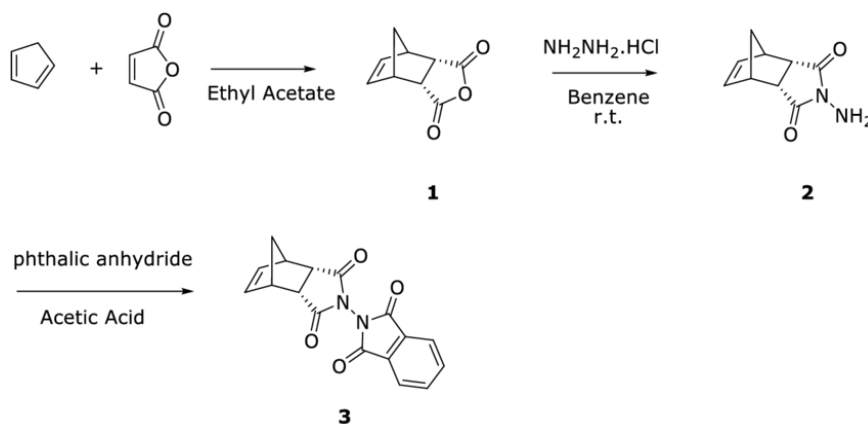


Рис. 1. Схема синтеза биологически активного норборненсодержащего производного на основе циклопентадиена [4]

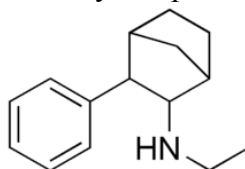
Среди других известных лекарственных препаратов на основе норборнена(ана) также можно отметить:

Мекамиламин – антигипертензивное средство



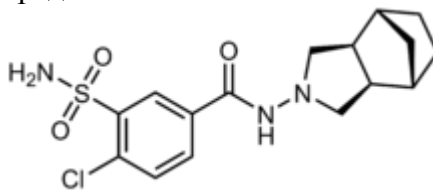
мекамиламин

Фенкамфамин – антипсихотропный стимулятор



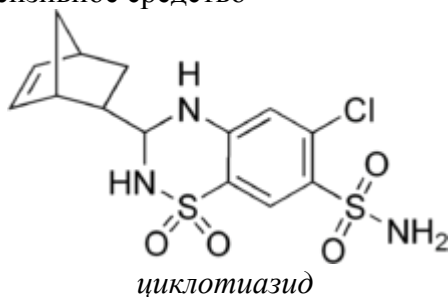
фенкамфамин

Трипамид – диуретическое средство

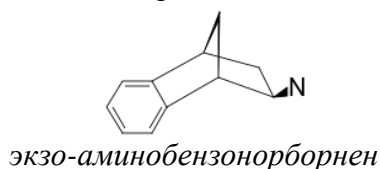


трипамид

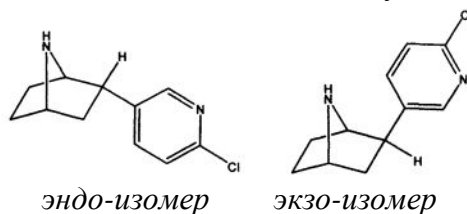
Циклотиазид – антигипертензивное средство



Одной из краеугольных задач современной теоретической органической химии является установление взаимосвязи между геометрической изомерией и биологической активностью органических соединений, в частности, для производных норборнена. В работе изучена взаимосвязь эндо- и экзо-изомерии в ряду аминокбензонорборненов с использованием анококцигеальной мышцы крысы и препаратов артериального давления крыс, находящихся под наркозом. Показано, что экзо-N-метильный аддукт оказался намного более активным по сравнению с его эндо-изомером.

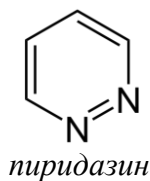


В работах [6-8] осуществлен синтез новых производных норборненового ряда и изучена их биологическая активность в зависимости от строения полученного соединения, а именно, его изомерного состава. Показано, что эндо-изомеры полученных соединений обладают более высокой биоактивностью, чем их соответствующие экзо-изомеры.



Применение производных норборнена в качестве биологически активных препаратов также сообщалось в работах [9-12].

Реакция бензоциклических производных норборнена с тетразинами привела к образованию производных 1,3-дигидропиридазина в виде целевого продукта [13]. Производные дигидропиридазина были дегидрированы бис(трифторацетатом) фенилиода с получением соответствующих пиридазинов с высоким выходом. Также были выделены два стабильных диазина, первичный продукт соответствующего 1,4-дигидропиридазина. Затем структуры определяли с помощью ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР наряду с элементным анализом. Новые норборненсодержащие производные пиридазина эффективно ингибировали цитозольные изоферменты карбоангидразы человека I и II (hCA I и II). Кроме того, эти новые производные пиридазина были оценены на предмет ингибирующей активности ацетилхолинэстеразы *in vitro*. Взаимодействия лиганд-рецептор проверяются с помощью моделирования молекулярного стыковки. Полученные оценки стыковки хорошо согласуются с результатами *in vitro*.



Отмечается [14], что заболеваемость раком растет, а лекарства не очень избирательны. Эти препараты вызывают побочные эффекты, и клетки становятся устойчивыми. Поэтому необходимы новые лекарства. В этой работе авторы оценили эффекты ZIM, кандидата на химиотерапию, и 4-АА отдельно и в сочетании с коммерческими химиотерапевтическими агентами. В дальнейшем результаты ZIM и 4-АА сравнивались. Самцам швейцарских мышей вводили дозы 12, 24 или 48 мг/кг ZIM или 4-АА отдельно или в сочетании с цисплатином (6 мг/кг), доксорубицином (16 мг/кг) и циклофосфамидом (100 мг/кг). Оценивали биометрические параметры, повреждение ДНК (комет и микроядер), гибель клеток и фагоцитоз селезенки. Также был проведен докинг ДНК для подтверждения возможных взаимодействий ZIM и 4-АА с ДНК. Было показано, что 4-АА обладает низким генотоксическим потенциалом, увеличивает частоту гибели клеток и активирует фагоцитоз. ZIM вызывает геномные и хромосомные повреждения, а также вызывает гибель клеток и активацию фагоцитоза. В сочетании с химиотерапевтическими средствами и 4-АА, и ZIM оказывают химиопрофилактическое действие и, следовательно, снижают частоту повреждений ДНК, гибели клеток и фагоцитоза селезенки. Объединение 4-АА и ZIM с коммерческими химиотерапевтическими агентами увеличивало частоту появления лимфоцитов по сравнению с применением только химиотерапевтических агентов. Молекулярный докинг продемонстрировал, что ZIM имеет большее сродство к ДНК, чем 4-АА и его предшественники. Это подтверждается меньшей энергией взаимодействия комплекса (-119,83 ккал/моль). ZIM способен разрушать молекулу ДНК, поэтому его химиотерапевтический эффект может быть связан с повреждением ДНК. Считается, что ZIM обладает химиотерапевтическим потенциалом. Однако его не следует использовать в сочетании с цисплатином, доксорубицином и циклофосфамидом, поскольку он снижает действие этих препаратов. Отметим, что в составе ZIM содержится норборненовый фрагмент.

Таким образом [15] можно сделать вывод о том, что норборненовый каркас стал многообещающей структурой в медицинской химии благодаря его возможному терапевтическому применению при лечении рака. Разработка производных на основе норборнена в качестве потенциальных химиотерапевтических средств привлекает значительное внимание. Авторы работы сообщают о беспрецедентном обзоре последних достижений в исследованиях противоопухолевой эффективности различных соединений, включающих в свою структуру упомянутый выше бициклический каркас, в сочетании с химиотерапевтическими средствами или образующих металлокомплексы. В обзоре обсуждается влияние структурных модификаций этих бициклических соединений на противоопухолевые свойства и механизмы действия производных норборнена. Кроме того, здесь подробно описано использование норборнена и родственных ему соединений, инкапсуляция в наносистемы для использования в терапии рака.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Cizmarikova R., Valentova J., Horakova R. Chirality of β 2-agonists. An overview of pharmacological activity, stereoselective analysis, and synthesis // *Open Chemistry*. 2020. N 6. pp. 123-134.
2. Page C., Morley J. Contrasting properties of albuterol stereoisomers // *J. Allergy Clin. Immunol.* 1999, Vol. 104. N 2. pp. 531-541.
3. Eichelbaum M. Enantiomers: implications and complications in developmental pharmacology // *Dev. Pharmacol. Ther.* 1992. Vol. 18. N 3-4. pp. 131-134.
4. Mitra S., Chopra P. Chirality and anaesthetic drugs: A review and an update // *Indian J. Anaesth.* 2011. Vol. 55. N 6. pp. 556-562.
5. Burn P., Crooks P., Ratcliffe B., Rees J. Sympathomimetic effects of exo- and endo-isomers of 2-aminobenzonorborene in vitro and in vivo // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 1980. Vol. 32. N 2. pp. 87-91.

6. Belanger P., Dufresne C. Preparation of exo-6-benzyl-exo-2-(m-hydroxyphenyl)-1-dimethylaminomethylbicyclo[2.2.2.]-octane. A non-peptide mimic of enkephalins // *Canadian Chem. Journal*. 1986. Vol. 64. pp. 1514-1520.
7. Angst M., Mueller C., Lanjer G., Jans P. Response of *Scolytus multistriatus* (Coleoptera: Scolytidae) to alpha- and delta-multistriatin in Switzerland // *Journal of Chemical Ecology*, 1982. Vol. 8. N 11. pp. 1345-1352.
8. Pavelyev R.S., Gnevashev S.G., Vafina R.M., Gnezdilov O.I. Synthesis and antimycotic properties of hydroxy sulfides derived from exo- and endo-4-phenyl-3,5,8-trioxabicyclo[5.1.0]octanes // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22. pp. 127–128.
9. Mamedov E.G., Gasanov A.G., Babayeva R.Z., et al. Stereo- and enantioselective synthesis of monoethers of bicyclic carboxylic acids. *Processes of petrochemistry and oil refining*, 2006, N 3, pp. 52-60.
10. Мамедов Э.Г., Гасанов А.Г., Алиева С.Т. Биологические активные би- и трициклические моноэфиры на основе C5-фракции пиролиза // *Аз. хим. журнал*. 2006. № 3. С. 149-153.
11. Мамедов Э.Г., Гасанов А.Г., Аюбов И.Г. Стере- и энантиоселективный синтез моноэфиров 2(3)-метилциклогексендикарбоновой кислоты и изучение их биологической активности // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. 2007. № 2. С. 59-64.
12. Мамедов Э.Г., Бабаева Р.З., Гасанов А.Г. Исследование биологической активности моноэфиров 2(3)-метилциклогексен- и бицикло(2.2.1)-гепт-5-ен-2,3-дикарбоновых кислот // *Аз. хим. журнал*. 2007. № 3. С. 93-96.
13. Kocak R., Akin E.T., Kalin P. Synthesis of Some Novel Norbornene-Fused Pyridazines as Potent Inhibitors of Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase / *Journal of Heterocyclic Chemistry*. 2016. V. 53. N 6. pp. 2049-2056.
14. Oliveira R.J., Freitas I., Neves S. ZIM, a Norbornene Derived from 4-Aminoantipyrine, Induces DNA Damage and Cell Death but in Association Reduces the Effect of Commercial Chemotherapeutics // *Chem. Res. Toxicol.* 2023. V. 36. N 1. pp. 66-82.
15. Gorka M., Plano D., Martinez-Saez N. Norbornene and Related Structures as Scaffolds in the Search for New Cancer Treatments // *Pharmaceuticals*. 2022. V. 15. N12. pp. 1465-1472.

REFERENCES

1. Cizmarikova R., Valentova J., Horakova R. Chirality of β 2-agonists. An overview of pharmacological activity, stereoselective analysis, and synthesis // *Open Chemistry*. 2020. N6. pp. 123-134.
2. Page C., Morley J. Contrasting properties of albuterol stereoisomers // *J. Allergy Clin. Immunol.* 1999, Vol. 104. N 2. pp. 531-541.
3. Eichelbaum M. Enantiomers: implications and complications in developmental pharmacology // *Dev. Pharmacol. Ther.* 1992. Vol. 18. N 3-4. pp. 131-134.
4. Mitra S., Chopra P. Chirality and anaesthetic drugs: A review and an update // *Indian J. Anaesth.* 2011. Vol. 55. N 6. pp. 556-562.
5. Burn P., Crooks P., Ratcliffe B., Rees J. Sympathomimetic effects of exo- and endo-isomers of 2-aminobenzonorborene in vitro and in vivo // *Journal of Pharmacy and Pharmacology*. 1980. Vol. 32. N 2. pp. 87-91.
6. Belanger P., Dufresne C. Preparation of exo-6-benzyl-exo-2-(m-hydroxyphenyl)-1-dimethylaminomethylbicyclo[2.2.2.]-octane. A non-peptide mimic of enkephalins // *Canadian Chem. Journal*. 1986. Vol. 64. pp. 1514-1520.
7. Angst M., Mueller C., Lanjer G., Jans P. Response of *Scolytus multistriatus* (Coleoptera: Scolytidae) to alpha- and delta-multistriatin in Switzerland // *Journal of Chemical Ecology*, 1982. Vol. 8. N 11. pp. 1345-1352.
8. Pavelyev R.S., Gnevashev S.G., Vafina R.M., Gnezdilov O.I. Synthesis and antimycotic properties of hydroxy sulfides derived from exo- and endo-4-phenyl-3,5,8-trioxabicyclo[5.1.0]octanes // *Mendeleev Commun.* 2012. Vol. 22. pp.127–128.

9. Mamedov E.G., Gasanov A.G., Babayeva R.Z., et al. Stereo- and enantioselective synthesis of monoethers of bicyclic carboxylic acids. Processes of petrochemistry and oil refining, 2006, N 3, pp. 52-60.
10. Mamedov E.G., Gasanov A.G., Alieva S.T. Biological active bi- and tricyclic monoesters based on the C5-fraction of pyrolysis // Az. chem. magazine. 2006. No. 3. pp. 149-153.
11. Mamedov E.G., Gasanov A.G., Ayubov I.G. Stereo- and enantioselective synthesis of monoesters of 2(3)-methylcyclohexene dicarboxylic acid and the study of their biological activity // Processes of petrochemistry and oil refining. 2007. No. 2. pp. 59-64.
12. Mamedov E.G., Babaeva R.Z., Gasanov A.G. Study of the biological activity of monoesters of 2(3)-methylcyclohexene- and bicyclo(2.2.1)-hept-5-ene-2,3-dicarboxylic acids // Az. chem. magazine. 2007. N 3. pp. 93-96.
13. Kocak R., Akin E.T., Kalin P. Synthesis of Some Novel Norbornene-Fused Pyridazines as Potent Inhibitors of Carbonic Anhydrase and Acetylcholinesterase / Journal of Heterocyclic Chemistry. 2016. V. 53. N 6. pp. 2049-2056.
14. Oliveira R.J., Freitas I., Neves S. ZIM, a Norbornene Derived from 4-Aminoantipyrine, Induces DNA Damage and Cell Death but in Association Reduces the Effect of Commercial Chemotherapeutics // Chem. Res. Toxicol. 2023. V. 36. N 1. pp. 66-82.
15. Gorka M., Plano D., Martinez-Saez N. Norbornene and Related Structures as Scaffolds in the Search for New Cancer Treatments // Pharmaceuticals. 2022. V. 15. N 12. pp. 1465-1472.

Информация об авторах

I.M. Mamedova – старший научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины» ИНХП Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about authors

I.M. Mamedova – senior researcher of laboratory "Cycloolefins" Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan.

Парвин Шамхал гызы Мамедова¹, Лала Ашраф гызы Мехдиева², Эльбей Расим оглу Бабаев³

^{1,2,3}Институт химии присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

*Автор, ответственный за переписку: Эльбей Расим оглу Бабаев,
elbeibabaev@yahoo.de*

ОСНОВАНИЯ ШИФФА (АЗОМЕТИНЫ): СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Аннотация. Основания Шиффа обладают большим потенциалом практического использования и не случайно, что эти соединения, также известные как азометины, имеют большое количество областей применения. В этой статье рассмотрены основные области применения азометинов в технике и промышленных сферах

Ключевые слова: азометины, основания Шиффа, аналитическая химия, полупроводники, электронная-дырочная эмиссия, биологическая активность

Parvin Shamxal Mammadova¹, Lala Ashraf Mehdiyeva², Elbey R. Babayev³

^{1,2,3}Institute of Chemistry of Additives of Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

*Correspondent author: Elbey R. Babayev,
elbeibabaev@yahoo.de*

SCHIFF'S BASES (AZOMETHINES): PROPERTIES AND AREAS OF APPLICATION

Abstract. Schiff bases have great potential for practical use and it is no coincidence that these compounds, also known as azomethines, have a wide range of applications. This article discusses the main areas of application of azomethines in technology and industrial fields.

Keywords: azomethines, Schiff bases, analytical chemistry, semiconductors, electron-hole emission, biological activity

Целью представленной статьи является изучение основных областей применения оснований Шиффа, более известных в научной литературе как азометиновые соединения. Рассмотрены основные направления их использования в технике и различных сферах промышленности. Так, в работе [1] изучена структурно-антибактериальная активность шести Шиффовых оснований, синтезированных из 2-аминофенола и замещенных бензальдегидов, путем сопоставления влияния групп заместителей на антибактериальную активность. Исследование показало, что соединения с электронодонорным метокси-заместителем проявляют более высокую ингибирующую активность в отношении тестируемых микроорганизмов, чем соединения, содержащие электроноакцепторный хлор- или нитрозаместитель. Квантово-химические исследования соединений, проведенные с использованием расчетов теории функционала плотности (DFT), показали, что активность оснований Шиффа связана с электростатическим потенциалом, потенциалом ионизации и выравниванием дипольного момента по отношению к иминной связи.

В работе [2] были успешно синтезированы новые тиофеновые мономеры, содержащие азометиновые основные фрагменты, для получения жидкокристаллических полимеров с боковой цепью. Предлагаемые мономеры являются проводящими в природе, что делает их потенциальным материалом для устройств накопления энергии. Соединения были охарактеризованы методами инфракрасного преобразования Фурье (FT-IR), ¹H ядерного

магнитного резонанса (ЯМР) и термогравиметрического анализа (ТГА). Присутствие азометиновых групп, обнаруженных при 1617 см⁻¹ в ИК-Фурье, ЯМР подтверждает синглетные пики при $\delta \sim 9,5$ м.д., а данные ТГА показывают, что термическое расщепление происходит при 166,6–269,93°C. Свойства n-типа в сочетании с изначально слабой эмиссией и высокой термической стабильностью делают политиофеноазометины подходящими кандидатами в качестве материалов, переносящих дырки и электроны.

Азометиновые соединения были получены из бензальдегида и о-гидроксиацетофенона с анилином и о-нитроанилином [3]. Азометиновую связь в соединении восстанавливают с помощью NaBH₄ в 0,1 N растворе гидроксида натрия. Реакцию контролируют тонкослойной хроматографией (ТСХ) и ультрафиолетово-видимым (УФ-Вид) спектральным методом. Эфирный слой концентрируют с получением продукта восстановления. Конечные продукты анализировались с помощью физической константы, ТСХ и спектральных методов, таких как УФ-Вид и инфракрасный анализ с преобразованием Фурье.

В работе [4] были успешно исследованы три новых соединения: -п-аминофенол и его металлокомплексы. Полученные комплексы охарактеризованы методами ИК, ЯМР, ЭПР-спектроскопии. Установлено, что они проявляют высокие антиоксидантные свойства и являются ингибиторами комплексного действия. Исследования показали, что исследованные металлокомплексы являются эффективными ингибиторами окисления. Реакция терминированного цепного окисления с участием пероксидных радикалов и гидропероксида. каталитически разлагается. Производные азометина оказались более эффективными оксидантами.

Азометин (1,5-Диметил-2-фенил-[(3,4,5-триметоксибензилиден)амино]-1,2-дигидропиразол-3-он) (ДТАД) синтезирован реакцией 4-аминофеназона с 3,4,5-триметоксибензальдегид при микроволновом облучении [5]. Физико-химические исследования, такие как электронное поглощение, молярная поглощающая способность, сила осциллятора, дипольный момент, квантовый выход флуоресценции, были изучены с целью изучения аналитического потенциала азометинового красителя. Азометин растворяется в различных мицеллах и может использоваться в качестве зонда или тушителя для определения критической концентрации мицелл (ККМ) ДСН и ЦТАБ. Он связан с солью металла через кислород пиразол-3-она и азот азометина. Строение лиганда и его комплексов выяснено методами ИК, ¹H, ¹³C-ЯМР, ЭУ-МС спектроскопии и элементного анализа. Антибактериальную активность этих соединений сначала тестировали *in vitro* с помощью диско-диффузионного анализа против двух грамм-положительных и двух грамм-отрицательных бактерий, а затем определяли минимальную ингибирующую концентрацию с использованием хлорамфеникола в качестве препарата сравнения. Результаты показали, что синтезированное соединение является лучшим ингибитором обоих типов тестируемых бактерий по сравнению с хлорамфениколом.

В обзорной работе [6] предпринята попытка охватить литературу, опубликованную с 1988 г. и посвященную циклическим и ациклическим азометинидам, в которых часть или вся илдная конъюгация включена в сопряженный гетероцикл. Особое внимание будет уделено синтетическому применению этих диполей при синтезе сложных структур, а также на ключевых этапах полного синтеза.

Две серии красных и синих электрохромных ароматических поли(азометиновых эфиров) (ПАМЕ), содержащих электроактивные трифениламинозные (ТФА) фрагменты в основной цепи, были получены в результате высокотемпературных реакций поликонденсации новых бифенольных мономеров на основе азометина-трифениламина (АМ-ТФА), 4,4'-ди(4-гидроксибензилиденамино)трифениламина и 4,4'-ди(4-гидроксибензилиденамино)-4''-метокситрифениламина с дифторсоединениями соответственно [7]. Полученные полимеры хорошо растворялись во многих органических растворителях и демонстрировали полезный уровень термической стабильности, связанный с высокими температурами размягчения (215–240°C) и высокими выходами угля (более 64% при 800°C в азоте). Кроме того, полимерные пленки продемонстрировали обратимое

электрохимическое окисление с высоким коэффициентом контрастности и уникальным анодным сине-красным электрохромным поведением.

В работе [8] детально изучена реакция [3+2]-циклоприсоединения между акролеином и генерируемыми *in situ* ациклическими азометинидами, промотируемыми хиральным вторичным амином с образованием незамещенных C-3 пирролидинов. Оптимальные условия включают использование дешевого и легкодоступного 1-пролина в качестве катализатора для получения пирролидинового циклоаддукта с полным диастереомерным контролем и энантиомерным контролем до 80%. Показаны основные области применения синтезированных аддуктов.

Описано катализируемое иридием восстановительное получение как стабилизированных, так и нестабилизированных азометинилов и их применение для синтеза функционализированного пирролидина посредством реакций [3 + 2]-диполярного циклоприсоединения [9]. Действуя в мягких условиях реакции как из предшественников амида, так и из предшественников лактама, обладающих подходящим образом расположенной электроноакцепторной или триметилсилильной группой, используя 1 моль% комплекса Васки [IrCl(CO)(PPh₃)₂] и тетраметилдисилоксан (TMDS) в качестве терминального восстановителя, был доступен широкий спектр (не)стабилизированных азометинилов. Последующие реакции регио- и диастереоселективных, меж- и внутримолекулярных диполярных циклоприсоединения с различными замещенными электронодефицитными алкенами обеспечили быстрый и эффективный доступ к структурно сложной пирролидиновой архитектуре. Расчеты реакций диполярного циклоприсоединения с помощью теории функционала плотности (DFT) выявили тесный баланс между асинхронностью и энергиями взаимодействия переходных структур, которые в конечном итоге контролируют необычную селективность, наблюдаемую в некоторых случаях.

Различные комплексы азометин-цинк(II) бис(салицилиден)циклогексил-1,2-диаминоорганических лигандов синтезированы одnoreакторной реакцией салицилальдегиды/2-гидрокси-1-нафтальдегид (2 экв.), циклогексил- 1,2-диамин (1 экв.) и ацетат цинка (1 экв.) в растворителе метаноле при температуре кипения с обратным холодильником. Синтезированные комплексы (3а-с) были охарактеризованы методами FTIR, ¹H-ЯМР и SEM-анализа [10]. Были изучены их фотофизические свойства, такие как фотолюминесценция (ФЛ) и спектры диффузного отражения (DRS). Фотолюминесцентные исследования комплексов показали, что пики эмиссии комплексов как в растворе, так и в твердом состоянии наблюдались при 395-600 нм и излучали синий свет с диапазоном интенсивностей. Энергия запрещенной зоны, измеренная с помощью DRS, составила 2,98 эВ, 2,91 эВ и 2,73 эВ соответственно. Таким образом, на основании результатов изучения их фотофизических свойств авторы убеждаются, что эти комплексы Zn(II) могут служить подходящими нелегирующими соединениями, излучающими синий свет, для разработки сильных электролюминесцентных материалов для плоских дисплеев. Исследование по обнаружению скрытых отпечатков пальцев показало, что порошок соединений демонстрирует хорошую адгезию и детализацию гребней пальцев без фонового окрашивания. Продемонстрированный метод можно применять для обнаружения отпечатков пальцев на всех типах гладких поверхностей и, следовательно, его можно легко использовать для скрытого обнаружения отпечатков пальцев.

Конденсацией новых N,N'-бис(4-амино-2,3,5,6-тетраметилфенил)нафталин-1,4,5 синтезирован новый тип термотропных жидкокристаллических соединений, содержащих азометиновые связи и нафталиндиимидные фрагменты 8-дикарбоксимида с 4-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-гептадекафторундецилокси)бензальдегидом и 4-октадецилоксибензальдегидом. Структуры соединений охарактеризованы методами ИК-Фурье, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа; результаты показывают согласие с предложенной структурой. Методом УФ-видимой спектроскопии исследованы оптические свойства полученных азометин-нафталиндиимидов (АЗ-НИ) в растворе и в твердом состоянии в виде тонких пленок на кварцевой подложке. Электрохимическое поведение АЗ-

НИ изучали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и дифференциальной импульсной вольтамперометрии (ДПВ). Уровни энергии самой высокой занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и самой низкой незанятой молекулярной орбитали (НСМО), а также электрохимические и оптические (E_g) значения запрещенной зоны были рассчитаны с использованием результатов электрохимических и УФ/видимых измерений соответственно. Электрические свойства азометин-нафталиндиимидов исследованы методом вольт-амперных измерений (ВАХ). ВАХ измеряли на приборах ПГО/соединение/Al и ПГО/соединение:PC61BM/Al в темноте и при облучении светом (при освещении 1000 Вт/м²). Дополнительно методом АСМ были протестированы пленки азометин-нафталиндиимидов. Мезоморфное поведение AZ-NI исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). Насколько нам известно, в этой статье впервые описаны соединения, содержащие как азометиновые, так и нафталиндиимидные звенья, обладающие жидкокристаллическими свойствами [11].

Показано [12], что присутствие фтористых заместителей может существенно повлиять на эффективность молекул, используемых в различных сферах жизни общества. В этой работе авторы описывают получение и использование нового трифторметилированного предшественника азометинида, который приводит к получению ряда фторированных пирролидинов, 3-пирролина и пиррольных строительных блоков.

Катализируемой родием реакцией пиридинов с 1-сульфонил-1,2,3-триазолами эффективно получены устойчивые на воздухе азометинида с необычным характером распределения заряда [13]. Эта реакция позволила впервые реализовать каталитические многокомпонентные реакции [5+2]-циклоприсоединения, приводящие к образованию биологически активных 1,4-дiazепиновых соединений.

Исследования азометинида и определение их областей применения также рассматривалось в работах [14-16].

Таким образом, можно подвести итог вышеприведенным результатам исследований. Основания Шиффа (азометины) находят широкое применение в различных областях техники и промышленности. Среди этих областей можно выделить применение азометинов в качестве лигандов для каталитических систем, в полупроводниковой технике, в аналитической химии в качестве флуоресцентных соединений, в качестве красителей, а также синтонов для получения новых органических соединений, т.е. они могут использоваться в качестве строительных блоков в синтетической органической химии. Однако, наиболее широкое применение азометины находят в фармакохимии и фармацевтической промышленности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Fasina T.M., Ejiah F.N., Oloba-Whenu O. Synthesis, characterization and structure activity relationship of schiff bases derived from 2-Aminophenol and substituted benzaldehydes // *Fuw Trends in Sciences and Technology Journal*. 2017. Vol. 2. N 1. pp. 256-262.
2. Baharin S., Shahabuddin S., Mazlan N.A. Syntheses of Azomethine-Thiophene Monomers for Potential Application in Energy Storage Devices // *5-th IET International Conference on Clean Energy and Technology (CEAT-2018)*. Kuala-Lumpur. Malaysia. 2018. pp. 131-133.
3. Patil, C.J., Manisha P., Mrunmayee C. Reduction of Azomethine Bond of Organic Compound: Part-2. Formation of Aldimine and Ketimine and their Catalytic Hydrogenation // *International Journal of Pharmaceutical & Biological Archive*. 2019. N 6. pp. 236-239.
4. Rahimova A.R., Ismayilov Z.I., Ilyasly T.M. Synthesis and application of antioxidant properties of azomethines and its complexes // *New Materials, Compounds and Applications*. 2018. Vol. 2. N 2. pp. 146-151.
5. Zayed M.E., Asiri A., Khan S.A. Microwave Assisted Synthesis, Spectrofluorometric Characterization of Azomethine as Intermediate for Transition Metal Complexes with Biological Application // *J. Fluores.* 2016. Vol. 26. N 3. pp. 937-947.

6. Najera C., Sansano J.M. Azomethine Ylides in Organic Synthesis // *Current Organic Chemistry*. 2003. Vol. 7. N 11. pp. 1105-1150.
7. Hung J-Y., Guey-Sheng L. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties // *Organic Electronics*. 2010. Vol. 11. N 2. pp. 299-310.
8. Ugarriza I., Uria U., Reves E. Organocatalytic Enantioselective [3+2] Cycloaddition of Azomethine Ylides and Acrolein // *Asymmetric Catalysis*. 2015. Vol. 2. N 1. pp. 26-36.
9. Yamazaki K., Gabriel P., Di Garmino G. General Pyrrolidine Synthesis via Iridium-Catalyzed Reductive Azomethine Ylide Generation from Tertiary Amides and Lactams // *ACS Catal*. 2021. Vol. 11. N 12. pp. 7489-7497.
10. Srinivas M., Vijavakumar G.R., Mahadevan K.M. Synthesis, Photoluminescence and Forensic Applications of Blue Light emitting Azomethine-Zinc (II) Complexes of Bis(salicylidene)cyclohexyl-1,2-diamino Based Organic Ligands // *Journal of Science Advanced Materials and Devices*. 2017. Vol. 2. N 2. pp. 13-18.
11. Sohab-Balcerzak E., Iwan A., Krompiec M. New thermotropic azomethine-naphthalene diimides for optoelectronic applications // *Synthetic Metals*. 2010. Vol. 160. N 19-20. pp. 2208-2218.
12. Tran G., Meier R., Harris L. Synthesis and Use of a Trifluoromethylated Azomethine Ylide Precursor // *J. Org. Chem*. 2012. Vol. 77. N 24. pp. 11071-11078.
13. Lee D., Han H., Shin J. Multicomponent [5 + 2] Cycloaddition Reaction for the Synthesis of 1,4-Diazepines: Isolation and Reactivity of Azomethine Ylides // *J. Amer. Chem. Soc*. 2014. Vol. 136. N 33. pp. 11606-11609.
15. Meyer A., Ryan J. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azomethine Ylides with Carbonyl Dipolarophiles Yielding Oxazolidine Derivatives // *Molecules*. 20167. Vol. 21. N 8. pp. 935-942.
16. Arrastia J., Arrieta A., Cossio F. Application of 1,3-Dipolar Reactions between Azomethine Ylides and Alkenes to the Synthesis of Catalysts and Biologically Active Compounds // *European Journal of Organic Chemistry*. 2018. Vol. 43. N 11. pp. 5889-5904.

REFERENCES

1. Fasina T.M., Ejiah F.N., Oloba-Whenu O. Synthesis, characterization and structure activity relationship of schiff bases derived from 2-Aminophenol and substituted benzaldehydes // *Fuw Trends in Sciences and Technology Journal*. 2017. Vol. 2. N 1. pp. 256-262.
2. Baharin S., Shahabuddin S., Mazlan N.A. Syntheses of Azomethine-Thiophene Monomers for Potential Application in Energy Storage Devices // *5-th IET International Conference on Clean Energy and Technology (CEAT-2018)*. Kuala-Lumpur. Malaysia. 2018. pp. 131-133.
3. Patil, C.J., Manisha P., Mrunmayee C. Reduction of Azomethine Bond of Organic Compound: Part-2. Formation of Aldimine and Ketimine and their Catalytic Hydrogenation // *International Journal of Pharmaceutical & Biological Archive*. 2019. N 6. pp. 236-239.
4. Rahimova A.R., Ismayilov Z.I., Ilyasly T.M. Synthesis and application of antioxidant properties of azomethines and its complexes // *New Materials, Compounds and Applications*. 2018. Vol. 2. N 2. pp. 146-151.
5. Zayed M.E., Asiri A., Khan S.A. Microwave Assisted Synthesis, Spectrofluorometric Characterization of Azomethine as Intermediate for Transition Metal Complexes with Biological Application // *J. Fluores*. 2016. Vol. 26. N 3. pp. 937-947.
6. Najera C., Sansano J.M. Azomethine Ylides in Organic Synthesis // *Current Organic Chemistry*. 2003. Vol. 7. N11. pp. 1105-1150.
7. Hung J-Y., Guey-Sheng L. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties // *Organic Electronics*. 2010. Vol. 11. N 2. pp. 299-310.
8. Ugarriza I., Uria U., Reves E. Organocatalytic Enantioselective [3+2] Cycloaddition of Azomethine Ylides and Acrolein // *Asymmetric Catalysis*. 2015. Vol. 2. N 1. pp. 26-36.

9. Yamazaki K., Gabriel P., Di Garmino G. General Pyrrolidine Synthesis via Iridium-Catalyzed Reductive Azomethine Ylide Generation from Tertiary Amides and Lactams // ACS Catal. 2021. Vol. 11. N 12. pp. 7489-7497.
10. Srinivas M., Vijavakumar G.R., Mahadevan K.M. Synthesis, Photoluminescence and Forensic Applications of Blue Light emitting Azomethine-Zinc (II) Complexes of Bis(salicylidene)cyclohexyl-1,2-diamino Based Organic Ligands // Journal of Science Advanced Materials and Devices. 2017. Vol. 2. N 2. pp. 13-18.
11. Sohab-Balcerzak E., Iwan A., Krompiec M. New thermotropic azomethine-naphthalene diimides for optoelectronic applications // Synthetic Metals. 2010. Vol. 160. N 19-20. pp. 2208-2218.
12. Tran G., Meier R., Harris L. Synthesis and Use of a Trifluoromethylated Azomethine Ylide Precursor // J. Org. Chem. 2012. Vol. 77. N 24. pp. 11071-11078.
13. Lee D., Han H., Shin J. Multicomponent [5 + 2] Cycloaddition Reaction for the Synthesis of 1,4-Diazepines: Isolation and Reactivity of Azomethine Ylides // J. Amer. Chem. Soc. 2014. Vol. 136. N 33. pp. 11606-11609.
15. Meyer A., Ryan J. 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions of Azomethine Ylides with Carbonyl Dipolarophiles Yielding Oxazolidine Derivatives // Molecules. 2017. Vol. 21. N 8. pp. 935-942.
16. Arrastia J., Arrieta A., Cossio F. Application of 1,3-Dipolar Reactions between Azomethine Ylides and Alkenes to the Synthesis of Catalysts and Biologically Active Compounds // European Journal of Organic Chemistry. 2018. Vol. 43. N 11. pp. 5889-5904.

Информация об авторах

Л.А. Мехдиева – докторант лаборатории «Смазочно-охлаждающие композиции» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана;

П.Ш. Мамедова – доктор химических наук, зав. лабораторией «Смазочно-охлаждающие композиции» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана;

Э.Р. Бабаев – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Защитные органические соединения» института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

L.A. Mehdiyeva – doctoral student of the laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

P.Sh. Mammadova – doctor of chemistry, head of laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

E.R. Babayev – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic compounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education, elbeibabaev@yahoo.de, Azerbaijan, Baku, Institute of Chemistry of Additives.

Лала Аираф гызы Мехдиева¹, Эльбей Расим оглу Бабаев², Парвин Шамхал гызы Мамедова³

^{1,2,3}Институт химии присадок Министерства науки и образования Азербайджанской Республики, Баку, Азербайджан

*Автор, ответственный за переписку: Эльбей Расим оглу Бабаев,
elbeibabaev@yahoo.de*

ГЛАВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРИМЕНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Аннотация. Азометины и их функциональнозамещенные производные находят широкое применение в различных сферах производственной и сельскохозяйственной деятельности. Они составляют основу целого ряда фармацевтических препаратов, входят в состав красителей, добавок к полимерам, находят использование в качестве лигандов для каталитических систем и др. В этой связи теоретический и практический интерес к этим соединениям весьма велик. В этой работе рассмотрены основные направления применения азометинов и их производных.

Ключевые слова: азометины, основания Шиффа, красители, лекарственные препараты, добавки к полимерам, биологически активные средства

Lala Ashraf Mehdiyeva¹, Elbey R. Babayev², Parvin Sh. Mammadova³

^{1,2,3}Institute of Chemistry of Additives of Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

*Correspondent author: Elbey R. Babayev,
elbeibabaev@yahoo.de*

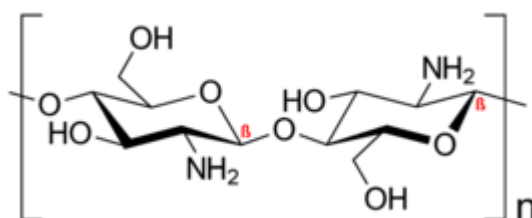
MAIN DIRECTIONS OF INDUSTRIAL APPLICATION OF AZOMETHINE DERIVATIVES

Abstract. Azomethines and their functionally substituted derivatives are widely used in various fields of industrial and agricultural activities. They form the basis of a number of pharmaceuticals, are included in dyes, additives to polymers, are used as ligands for catalytic systems, etc. In this regard, the theoretical and practical interest in these compounds is very great. This work discusses the main areas of application of azomethines and their derivatives.

Keywords: azomethines, Schiff bases, dyes, drugs, additives to polymers, biologically active agents

Основания Шиффа играют важную роль в развитии координационной химии, поскольку они легко образуют стабильные координационные соединения с большинством ионов переходных металлов [1,2]. Их синтезируют путем конденсации аминсоединений с карбонильными соединениями. В обзорной статье собраны наиболее перспективные прикладные основания Шиффа и их комплексы с применением в различных областях жизни. Эти координационные соединения были охарактеризованы на основе элементного анализа, молекулярной массы, молярной проводимости, спектральных (ИК, отражения, ¹H-ЯМР, ЭПР) и измерений магнитной восприимчивости. Координационные соединения широко используются в качестве катализаторов в различных реакциях. Они также проявляют превосходную биологическую активность, такую как противовоспалительная, очищающая, анальгезирующая, антибиотическая, антиоксидантная, противогрибковая, антибактериальная, противовирусная и ферментативная активность. В обзоре обобщены вопросы химии и применения комплексов металлов оснований Шиффа.

В работе [3] сообщается, что биополимеры стали очень привлекательными, поскольку они разлагаются, биосовместимы, нетоксичны и возобновляемы. Благодаря собственным реакционноспособным аминогруппам хитозан выделяется среди других биополимеров. Используя универсальность этих аминогрупп, посредством определенных химических реакций удалось осуществить различные структурные модификации хитозана. Химическая модификация хитозана посредством иминной функционализации ($RR'C=N-R''$; R=алкил/арил, R'=H/алкил/арил и R''= хитозановое кольцо) имеет важное значение, поскольку она рекомендует полученные основания Шиффа на основе хитозана (CSB) для важных применений в таких областях, как биология, катализ, сенсоры, очистка воды и т.д. CSB обычно синтезируются с помощью реакции конденсации Шиффа между аминогруппами хитозана и карбонильными соединениями с удалением молекул воды. В этом обзоре авторы впервые представляют доступные синтетические подходы к получению CSB и обсуждают биологическое применение CSB, включая антимикробную активность, противораковую активность, способность переносить лекарства, антиоксидантную активность и способность к тканевой инженерии. Последовательно демонстрируется применение CSB в других областях, таких как катализ, адсорбция и сенсоры

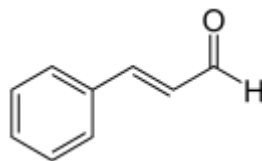


хитозан

Выбросы углекислого газа (CO_2) являются не только основной причиной глобального потепления, но и приводят к серьезным экологическим проблемам, таким как повышение средней температуры на Земле [4]. В настоящей работе полимерные основания Шиффа ОПВА-ЭД и ОПВА-ГМД синтезированы путем конденсации частично окисленного поливинилового спирта (ОПВА) с 1,2-этилендиамином (ЭД) и 1,6-гексаметилендиамином (ГМД) соответственно. и исследован их потенциал в отношении адсорбции CO_2 . Инфракрасное преобразование Фурье (FTIR), 1H -ядерный магнитный резонанс (ЯМР) и рентгеновская дифракция (XRD) используются для выяснения структуры этих оснований Шиффа, а их физические свойства определяются с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и газового анализа. Захват/высвобождение CO_2 при использовании этих оснований Шиффа в качестве адсорбента оценивают при $25^\circ C$. Результаты позволяют предположить, что ОПВА-ED является более эффективным адсорбентом CO_2 по сравнению с ОПВА-NMD, поскольку способность адсорбции CO_2 достигает 0,22 ммоль/г и 0,18 ммоль/г при 15 бар для ОПВА-ED и ОПВА-NMD соответственно.

Два основания Шиффа, (E)-1-(4-метоксифенил)-N-((E)-3-(4-нитрофенил)аллилиден)метанамин (соединение 1) и (E)-N-((E)-3-(4-нитрофенил)аллилиден)-2-фенилэтанамин (соединение 2) синтезированы и охарактеризованы спектроскопическими методами; МС, ЯМР 1H и ^{13}C , ИК-Фурье, УФ-ВИД, фотолюминесцентный и кристаллографический методы [5]. Структурные и электронные свойства соединений 1 и 2 в основном состоянии исследовали также с использованием функционала DFT/B3LYP и базиса 6-31 + G(d,p), а электронные переходы для расчета возбужденного состояния проводили с использованием метода TD-DFT/6-31 + G(d,p). Шиффовские основные соединения 1 и 2 кристаллизуются в моноклинной кристаллической системе и пространственной группе $P2_1/c$. Эмиссионные спектры соединений отнесены к взаимодействию сопряженных π -связей, а влияние внутримолекулярного переноса заряда привело к появлению широкого плеча для 1 и двойного пика эмиссии для 2. Рассчитаны переходы при 450 и 369 нм для 1 и 369 нм. Для 2 соответственно, значения находятся в разумном согласии с экспериментальными

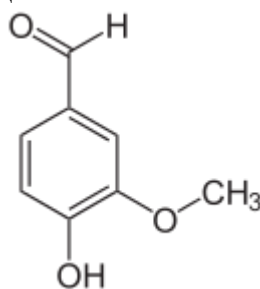
результатами. Более высокие значения дипольного момента, линейной поляризуемости и первой гиперполяризуемости, равные 1, предполагают лучшие оптические свойства и делают их лучшими потенциальными кандидатами для разработки нелинейно-оптических материалов.



циннамальдегид (коричный альдегид)

Ортофталевый альдегид (бенз-1,2-дикарбальдегид) был впервые синтезирован в 1887 году. Его молекулярная структура представляет собой бензольное кольцо с двумя группами (C=O). Этот альдегид играет важную роль в синтезе оснований Шиффа посредством реакции с первичной аминокислотой, образуя окрашенные соединения. Его используют в качестве реагента при анализе аминокислот. Это соединение используется для получения многих металлокомплексов, поскольку оно является бидентатным лигандом. В обзоре обобщены краткие сведения и литературные данные по синтезу оснований Шиффа и их комплексов на основе ортофталевого альдегида [6].

Орто-ванилиновые основания Шиффа представляют собой многоцелевые лиганды, которые синтезируются путем конденсации 2-гидрокси-3-метоксибензальдегида с соединениями аминов для создания бесконечного числа потенциальных соединений [7]. Орто-ванилиновое основание Шиффа очень распространено в координационной химии по той причине, что оно может образовывать соединения, обладающие высокой стабильностью с большинством металлов, и это происходит за счет азота (N) азометиновой группы рядом с двумя атомами кислорода (O) гидроксила и метокси-группы. Основание Шиффа орто-ванилина и его металлокомплексы очень важны как антибактериальные, противогрибковые, антиоксидантные и противораковые свойства. Кроме того, многие доступные фармацевтические исследования предсказывают, как эти соединения могут взаимодействовать с ДНК. Много усилий предпринято для возможности использования орто-ванилина на основе Шиффа в качестве катализатора, полимеров, красителей, аналогов и в фармацевтических областях. В этом обзоре мы попытаемся пролить свет на наиболее часто используемые исследователями применения соединений на основе орто-ванилина Шиффа, чтобы стимулировать все больше и больше усилий по достижению максимальной выгоды от потенциального бесконечного числа соединений.



ванилин

Основания Шиффа получены из биополимера хитозана и салицилового альдегида, 5-метоксисалицилового альдегида и 5-нитросалицилового альдегида [8, 9]. Лиганды синтезированы в мольном соотношении 1:1,5, а их комплексы Cu(II), Ni(II) и Zn(II) – в мольном соотношении 1:1 (лиганд: металл). Лиганды охарактеризовали методами ЯМР ¹H и FTIR, в результате чего определены степени замещения от 43,7 до 78,7%. Комплексы характеризовали методами FTIR, электронных спектров, XPRD. Структура соединений подтверждена наличием иминной связи, простирающейся в области 1630–1640 см⁻¹, а также $\nu_{\text{Metal-N}}$ и $\nu_{\text{Metal-O}}$ при <600 см⁻¹. Электронные спектры показали, что комплексы как Cu(II), так и Ni(II) имеют плоскую квадратную геометрию. Значения кристалличности

исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции. Термическое поведение всех соединений оценивали по кривым ТГА/ДТГ и ДТА с потерями массы, связанными с дегидратацией и разложением, с характерными явлениями для лиганда и комплексов. Комплексы оснований Шиффа обладают меньшей термической стабильностью и кристалличностью, чем исходный хитозан. Остатки представляли собой оксиды металлов, что подтверждено XPRD, количества которых использовались при расчете процентного содержания комплексных ионов металлов. Морфологию поверхности анализировали с помощью SEM-EDAX. Предварительные тесты на цитотоксичность проводили с использованием МТТ-анализа с клетками HeLa. Несмотря на различия в растворимости, свободные основания обладают относительно низкой токсичностью.

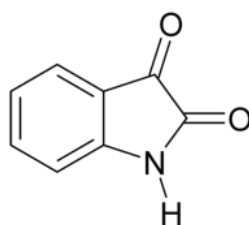
Создание оснований Шиффа стало важным шагом вперед в области координационной химии [10]. Основания Шиффа, широко используемые в неорганической, органической и аналитической химии, составляют значительную часть наиболее часто используемых классов органических молекул. Способность лигандов оснований Шиффа образовывать стабильные комплексы металлов с широким диапазоном ионов переходных и других металлов делает их чрезвычайно полезными. Конденсация первичного амина с альдегидом или кетоном дает основания Шиффа. В этой работе авторы сосредоточились на представлении оснований Шиффа, классифицировали их и их металлокомплексы, а также обсудили несколько методов синтеза, включая традиционные и экологически чистые подходы. Также подробно рассмотрены области применения новых оснований Шиффа и их металлов в таких отраслях, как пищевая промышленность, агрохимическая промышленность, красильная промышленность, аналитическая химия, катализ, хранение энергии, экологическое, химиосенсорное, биосенсорное и биомедицинское применение. комплексы.

Основания Шиффа представляют собой хорошо известные синтетические соединения, которые, как известно, используются в качестве лекарственных средств для различных фармакологических и терапевтических применений [11]. Эти соединения были получены синтетически с помощью простых методов и использовались против различных заболеваний в качестве противомикробных средств, средств против ВИЧ, противоопухолевых средств, в промышленных целях, таких как ферментативные реакции, каталитическая активность. Однако, принимая во внимание различные проблемы, которые различные микроорганизмы создают для традиционных оснований Шиффа, химики-медики инициировали новый подход, синтезируя новые ведущие соединения с различной фармакологической активностью, содержащие комплексы оснований Шиффа с различными металлами. В настоящее время эта комбинация приобрела известность в борьбе с теми заболеваниями, при которых основания Шиффа становятся неэффективными, такими как рак из-за резистентности и нерационального использования. Таким образом, этот обзор является попыткой пролить свет на последние разработки в мире новых молекул лекарств, состоящих из комплексов оснований Шиффа с различными металлами, такими как медь (Cu), палладий (Pd), алюминий (Al), золото (Au), серебро (Ag) и т. д.

Основания Шиффа имеют медицинское и биологическое применение, например, противовирусное, антиоксидантное, противогрибковое, противораковое, противогельминтное, антибактериальное, противомаларийное, противовоспалительное, антигликирующее, противоязвенное и обезболивающее действие [12]. Сообщается о ряде оснований Шиффа для обнаружения ионов различных металлов. Они также используются в качестве катализаторов, стабилизаторов полимеров, промежуточных продуктов органического синтеза и ингибиторов коррозии. В этом обзоре авторы подчеркнули последние достижения в разработке биоактивных производных оснований Шиффа и их сенсорных приложениях для обнаружения катионов металлов. Кроме того, также обсуждались различные спектроскопические методы определения структурных характеристик, такие как рентгеноструктурный анализ (XRD), FT-IR, UV-vis и ЯМР-спектроскопия.

Сообщается [13-15], что возникающие заболевания, вероятно, представят новую опасность инфекционных заболеваний и вызовут необходимость исследования новых противовирусных средств. Большинство противовирусных средств являются аналогами нуклеозидов и лишь немногие являются ненуклеозидными противовирусными средствами. Существует гораздо меньший процент продаваемых/клинически одобренных ненуклеозидных противовирусных препаратов. Основания Шиффа представляют собой органические соединения, которые обладают хорошо доказанной эффективностью против рака, вирусов, грибков и бактерий, а также при лечении диабета, случаев, устойчивых к химиотерапии, и малярийных инфекций. Основания Шиффа имеют широкий профиль применения не только в терапии/медицине, но и в промышленности. Исследователи синтезировали и проверили различные аналоги оснований Шиффа на предмет их противовирусного потенциала. Некоторые из важных гетероциклических соединений, таких как истагин, тиосемикарбазид, хиназолин, хиноилацетогидразид и т. д., были использованы для получения новых аналогов оснований Шиффа. Принимая во внимание вспышки вирусных пандемий и эпидемий, в этой статье представлен обзор аналогов оснований Шиффа, касающийся их противовирусных свойств и анализа взаимосвязи структурной активности.

Отмечается [16] о большом количестве научных исследований изатина и его шиффовских комплексов с недрагоценными металлами, но нет подробного описания этих комплексов и их биологических свойств. Этот обзор может помочь ученым разработать новые лекарства с более мощной активностью и специфичностью в их действии. Этот обзор разработан на основе различных металлокомплексов ионов разных металлов в комплексе с базовым лигандом изатина Шиффа. Он включает введение об изатине, его биологической активности, подробную информацию об основании Шиффа, а затем подробную информацию о металлокомплексах. В обзоре рассмотрены биологическая активность всех металлов, участвующих в образовании комплексов цветных металлов изатина Шиффа. Этот обзор может внести вклад в будущие исследования, поскольку структурная активность комплексов также подробно обсуждалась.



изатин

После синтеза нового производного бензимидазола 1,3,4-тиадиазольного соединения получен ряд азокрасителей по реакции этого соединения с различными связующими компонентами и ряд шиффовых оснований был синтезирован в результате реакции с различными альдегидами [17]. Структуры полученных соединений охарактеризованы и интерпретированы с помощью УФ, ИК-Фурье и ¹H-ЯМР. Также были исследованы флуоресцентные свойства соединений и изучены абсорбционные и эмиссионные свойства основания Шиффа и азокрасителей на основе одной и той же производной. В результате было обнаружено, что основания Шиффа, полученные из производного бензимидазола 1,3,4-соединение тиадиазола имело более длинные волны поглощения-излучения по сравнению с азокрасителями, полученными из того же соединения. Экспериментальные данные были подтверждены расчетами теории функционала плотности (DFT). Геометрия основного состояния, энергии FMO и соответствующие параметры химической реакционной способности соединений рассчитывались с использованием гибридной плотности B3LYP функционала в сочетании с базовым набором 6-311++G(2d,2p). На том же теоретическом уровне были выполнены анализы QTAIM и IRI, а также данные были использованы для

определения свойств таутомерных структур. Изучены электронные свойства соединений и детальный анализ проводился путем сравнения их с экспериментальными данными.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Sharma J., Dogra P., Nadeem Sh. Applications of coordination compounds having Schiff bases: A review // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2142. N 1. pp. 60002-60005.
2. Jia Y., Junbai L. Molecular assembly of Schiff Base interactions: construction and application // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. N 3. pp. 1597-1621.
3. Antony R., Arun T., Theodore S. A review on applications of chitosan-based Schiff bases // International Journal of Biological Macromolecules. 2019. Vol. 129. N 5. pp. 615-633.
4. Siai A., Policicchio A., Alzahrani A. Synthesis of polymeric Schiff bases and their application in carbon dioxide adsorption // Research Square. 2022. N 12. pp. 137-146.
5. Friday A., Ibeji C., Obasi N. Crystal, spectroscopic and quantum mechanics studies of Schiff bases derived from 4-nitrocinnamaldehyde // Sci. Rep. 2021. Vol. 11. N 1. pp. 8151-8156.
6. Mahdi S., Enas A., Badri D. Schiff Bases and Their Metal Complexes Derived from Ortho-phthalaldehyde: A review // Sys. Rev. Pharm. 2021. Vol. 12. N 2. pp. 310-313.
7. Osman A., Hassan A.M. Importance of the Applicability of O-Vanillin Schiff Base Complexes: Review // Advanced Journal of Chemistry-Section A. 2021. Vol. 4. N 2. pp. 87-103.
8. Araujo E.L., Gonsalves-Barbosa H., Dockal E.R. Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan // International Journal of Biological Macromolecules. 2017. Vol. 95. N 2. pp. 168-176.
9. Rose M., Aleena X., Namitha R. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Chitosan Based Schiff Base Complexes of Copper (II) // Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology. 2022. N 1. pp. 13-18.
10. Ramhari M., Pooja M., Kumari A. Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Structural Characteristics and Applications // Chapter in book Schiff base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry. 2023. 301 p.
11. Dinnimath D., Gowda P., Naik A. Development of organometallic compounds of Schiff bases with diverse applications // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. 2023. Vol. 15. N 6. pp. 1-15.
12. Mehsai A. Medicinal importance and chemosensing applications of Schiff base derivatives for the detection of metal ions: A review // Main Group Chemistry. 2023. Vol. 22. N 2. pp. 251-280.
13. Kaushik Sh., Paliwal S.K., Malliga I. Promising Schiff bases in antiviral drug design and discovery // Med. Chem. Res. 2023. Vol. 32. N 6. pp. 1063-1076.
14. Chaturverdi D., Kamboj M. Role of Schiff Base in Drug Discovery Research // Chemical Science Journal. 2016. Vol. 7. N 2. pp. 114-116.
15. Ashraf T., Bakhat A., Qayyum H. Pharmacological aspects of schiff base metal complexes: A critical review // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 150. N 4. pp. 110449-110456.
16. Mathur C., Sharma P., Nain S. A Review On Isatin Metal Complexes Derived From Schiff Bases // Current Bioactive Compounds. 2017. Vol. 13. N 9. pp. 19-21.
17. Nesrin S., Ozkinalib S., Gurc M. Comparison of Absorption-Emission Properties of New Azo Dyes and New Schiff Bases from Benzimidazole Derivative 1,3,4-Thiadiazole and Theoretical Calculation by DFT Method // Journal of Engineering and Science. 2023. Vol. 9. N 1. pp. 33-45.

REFERENCES

1. Sharma J., Dogra P., Nadeem Sh. Applications of coordination compounds having Schiff bases: A review // AIP Conference Proceedings. 2019. Vol. 2142. N 1. pp. 60002-60005.
2. Jia Y., Junbai L. Molecular assembly of Schiff Base interactions: construction and application // Chem. Rev. 2015. Vol. 115. N 3. pp. 1597-1621.

3. Antony R., Arun T., Theodore S. A review on applications of chitosan-based Schiff bases // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2019. Vol. 129. N 5. pp. 615-633.
4. Siai A., Policicchio A., Alzahrani A. Synthesis of polymeric Schiff bases and their application in carbon dioxide adsorption // *Research Square*. 2022. N 12. pp. 137-146.
5. Friday A., Ibeji C., Obasi N. Crystal, spectroscopic and quantum mechanics studies of Schiff bases derived from 4-nitrocinnamaldehyde // *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. N 1. pp. 8151-8156.
6. Mahdi S., Enas A., Badri D. Schiff Bases and Their Metal Complexes Derived from Orthophthalaldehyde: A review // *Sys. Rev. Pharm.* 2021. Vol. 12. N 2. pp. 310-313.
7. Osman A., Hassan A.M. Importance of the Applicability of O-Vanil ase Complexes: Review // *Advanced Journal of Chemistry-Section A*. 2021. Vol. 4. N 2. pp. 87-103lin Schiff B.
8. Araujo E.L., Gonsalves-Barbosa H., Dockal E.R. Synthesis, characterization and biological activity of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) complexes of biopolymeric Schiff bases of salicylaldehydes and chitosan // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2017. Vol. 95. N 2. pp. 168-176.
9. Rose M., Aleena X., Namitha R. Synthesis, Characterization and Catalytic Applications of Chitosan Based Schiff Base Complexes of Copper (II) // *Journal for Research in Applied Science and Engineering Technology*. 2022. N 1. pp. 13-18.
10. Ramhari M., Pooja M., Kumari A. Schiff Bases and Their Metal Complexes: Synthesis, Structural Characteristics and Applications // Chapter in book *Schiff base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*. 2023. 301 p.
11. Dinnimath D., Gowda P., Naik A. Development of organometallic compounds of Schiff bases with diverse applications // *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. 2023. Vol. 15. N 6. pp. 1-15.
12. Mehsai A. Medicinal importance and chemosensing applications of Schiff base derivatives for the detection of metal ions: A review // *Main Group Chemistry*. 2023. Vol. 22. N 2. pp. 251-280.
13. Kaushik Sh., Paliwal S.K., Malliga I. Promising Schiff bases in antiviral drug design and discovery // *Med. Chem. Res.* 2023. Vol. 32. N 6. pp. 1063-1076.
14. Chaturverdi D., Kamboj M. Role of Schiff Base in Drug Discovery Research // *Chemical Science Journal*. 2016. Vol. 7. N 2. pp. 114-116.
15. Ashraf T., Bakhat A., Qayyum H. Pharmacological aspects of schiff base metal complexes: A critical review // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. Vol. 150. N4. pp. 110449-110456.
16. Mathur C., Sharma P., Nain S. A Review On Isatin Metal Complexes Derived From Schiff Bases // *Current Bioactive Compounds*. 2017. Vol. 13. N 9. pp. 19-21.
17. Nesrin S., Ozkinalib S., Gurc M. Comparison of Absorption-Emission Properties of New Azo Dyes and New Schiff Bases from Benzimidazole Derivative 1,3,4-Thiadiazole and Theoretical Calculation by DFT Method // *Journal of Engineering and Science*. 2023. Vol. 9. N 1. pp. 33-45.

Информация об авторах

Лала Аишаф гызы Мехдиева – докторант лаборатории «Смазочно-охлаждающие композиции» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана;

Парвин Шамхал гызы Мамедова – доктор химических наук, зав. лабораторией «Смазочно-охлаждающие композиции» Института химии присадок Министерства науки и образования Азербайджана;

Эльбей Расим оглу Бабаев – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Защитные органические соединения» Института Химии Присадок Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

L.A. Mehdiyeva – doctoral student of the laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

P.Sh. Mammadova – doctor of chemistry, head of laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

E.R. Babayev – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic compounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education.

Ирада Расул гызы Сафарова¹, Эльнара Гурбан гызы Махмудова²

^{1,2}*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*Автор, ответственный за переписку: Ирада Расул гызы Сафарова,
elnaramahmudova79@gmail.com*

БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ТРИЦИКЛИЧЕСКИЕ ЭФИРЫ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

Аннотация. В представленной работе рассмотрены основные представители трициклических бензоатов и описаны их биологически активные свойства. Показаны основные области применения трициклических бензоатов в фармацевтической практике. Кроме того, в работе представлены результаты собственных исследований авторов статьи в области синтеза трициклических бензоатов на основе реакции взаимодействия бензойной кислоты с дидициклопентадиеном.

Ключевые слова: бензойная кислота, бензоаты, трициклические эфиры бензойной кислоты, фармацевтические препараты

Irada Rasul Safarova¹, Elnara Q. Maxmudova²

^{1,2}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan
Republic, Baku, Azerbaijan*

*Correspondent author: Irada Rasul Safarova,
elnaramahmudova79@gmail.com*

BIOLOGICALLY ACTIVE TRICYCLIC ETHERS BENZOIC ACID

Abstract. The presented work examines the main representatives of tricyclic benzoates and describes their biologically active properties. The main areas of application of tricyclic benzoates in pharmaceutical practice are shown. In addition, the paper presents the results of the authors' own research in the field of synthesis of tricyclic benzoates based on the reaction of benzoic acid with dicyclopentadiene.

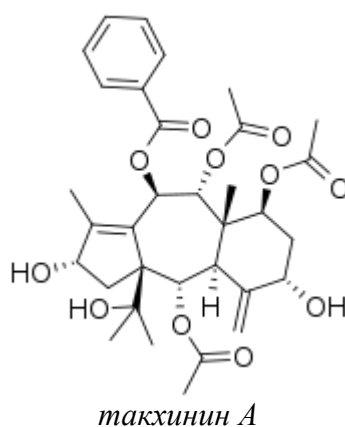
Key words: benzoic acid, benzoates, tricyclic esters of benzoic acid, pharmaceuticals

Эфиры бензойной кислоты обладают высокой биологической активностью и в предыдущих наших исследованиях исследования в этой области были подробно изучены, в частности, показаны биологически активные свойства моно-, би и тетрациклических бензоатов [1-4]. В этой работе нами рассмотрены основные представители трициклических бензоатов и их биологически активные свойства. Наиболее важными представителями трициклических эфиров бензойной кислоты, находящихся широкое применение в медицинской практике являются следующие:

1) Абеотаксаны

Абеотаксаны представляют собой класс таксоидов с кольцевой структурой типа 5/7/6. Эта структура отличается от 6/8/6 или 6/10/6-членного основного кольца, обнаруженного у обычных таксоидов. Основной углеродный скелет нормального природного таксана (например, паклитаксела, доцетаксела) имеет 6-членное кольцо А, 8-членное кольцо В и 6-членное кольцо С в сочетании с обычными боковыми цепями. Именно боковые цепи обеспечивают большую часть активности обычных таксанов. Абеотаксаны представляют собой соединения, содержащие три измененные кольцевые структуры, где кольцо А состоит из 5 членов, кольцо В состоит из 7 членов и кольцо С состоит из 6 членов, объединенных с обычными боковыми цепями. Как и таксаны, абеотаксаны представляют собой дитерпены,

вырабатываемые тисом (род *Taxus*). Эти агенты ингибируют рост и репликацию раковых клеток, воздействуя на микротрубочки. Таксаны являются высокоэффективными противораковыми агентами и используются в качестве терапии первой и второй линии при лечении многих видов солидного рака. После одобрения паклитаксела FDA в 1998 году последующие исследования были сосредоточены на синтезе новых и улучшенных таксанов для решения проблем множественной лекарственной устойчивости и биодоступности в центральной нервной системе, а также на улучшении профиля побочных эффектов. Такхинин А был первым встречающимся в природе реаранжированным таксоидом, идентифицированным как 11(15→1)-абеотаксан. Такхинин В был первым идентифицированным 11(15→1)-абеотаксоидом с оксетановым кольцом. Первым природным таксоидом, имеющим 11(15→1)-абеотаксановое кольцо, был бревифолиол. ТР1 287 (ранее ARC-100), 11(15→1)-абеотаксан, который находился в I фазе клинической разработки в 2010 году, продемонстрировал сильную активность в отношении типов опухолей с множественной лекарственной устойчивостью, включая опухоли, устойчивые к таксанам, как а также эффективность преодоления гематоэнцефалического барьера.



Так, в работе [5] сообщается, что недавно реаранжированный дитерпеноид 2(3→20)абеотаксан с уникальным скелетом 6/10/6 был выделен из коры китайского тиса *Taxus mairei*. На основании данных 1-D и 2-D ЯМР установлена структура 7β,13α-диацетокси-2α,5α,10β-тригидрокси-9-кето-2(3→20)абеотаксана. Относительную стереохимию определяли по результатам эксперимента NOESY. Это первое сообщение о выделении перегруппированного 2(3→20)абеотаксана из *Taxus mairei*.

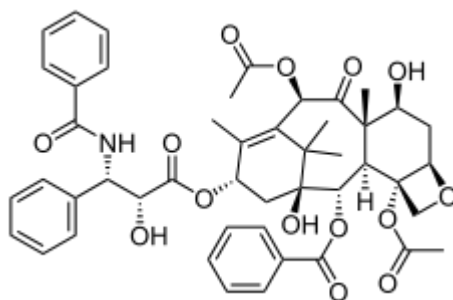
В другой работе [6] из метанольного экстракта хвои *Taxus cuspidata* были выделены новый 2(3 → 20)абеотаксан с необычным паттерном 13-бета-замещения и новый таксан с 6/8/6 кольцами. Структуры установлены как 2альфа,7бета-диацетокси-5альфа,10бета,13бета-тригидрокси-2(3 → 20)абеотакса-4(20), 11-диен-9-он (1) и 2альфа,5альфа,7бета,9альфа,13альфа-пентагидрокси-10бета-ацетокситакса-4(20),11-диен (2) на основании спектральных данных 1D и 2D ЯМР и анализа FAB-MS высокого разрешения.

Аналог паклитаксела, имеющий необычный трициклический [9.3.1.1]-гексадекановый скелет, был синтезирован из деаминоацилтаксина А, 2(3→20) абео-таксана, выделенного в значительных количествах из листьев *Taxus baccata* L. В предварительных исследованиях это соединение показало значительную эффективность. Более низкая цитотоксичность, чем у паклитаксела [7].

Из коры *Taxus mairei* был выделен новый реаранжированный эпоксидный дитерпеноид таксана с [5:7:6]-членной кольцевой системой [11(15→1)-абеотаксан]. По данным 1D и 2D ЯМР установлена структура 9α-бензоилокси-4α, 7β-диацетокси-5β,20-эпокси-2α 10β 13α,15-тетрагидрокси-11(15→1)-абеотаксана. Кроме того, два абиетандитерпеноида были также выделены из той же коры *T. mairei* , и их данные 13С ЯМР представлены в этом сообщении [8].

2) Паклитаксел

Паклитаксел (таксол) – цитостатический противораковый препарат, относящийся к таксанам. Наиболее используемый из противораковых лекарств природного происхождения (до разработки протоколов бактериального биосинтеза и полусинтетических методов получения, добывался только из природных источников, в частности из коры тихоокеанского тиса), годовой оборот которого составляет несколько миллиардов долларов. Включён в списки важнейших лекарств, включая перечень основных лекарственных средств всемирной организации здравоохранения.



паклитаксел

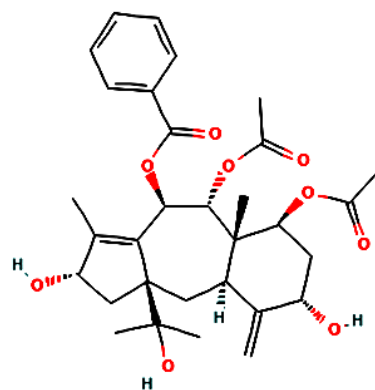
Так, в работе [9] сообщается, что паклитаксел – широко используемый химиотерапевтический агент; однако его терапевтический индекс ограничен низким воздействием на опухоль и высоким системным воздействием. Паклитаксел полиглумекс (РРХ) представляет собой макромолекулярный конъюгат лекарственного средства, который связывает паклитаксел с биоразлагаемым полимером поли-L-глутаминовой кислоты. РРХ усиливает воздействие на опухоль, используя сверхпроницаемую сосудистую сеть и подавленный лимфатический клиренс, характерный для опухолевой ткани. Высвобождение паклитаксела из полимерной основы, по крайней мере частично, зависит от метаболизма РРХ лизосомальной протеазой катепсином В, активность которой повышается во многих типах опухолей. Ретроспективный анализ клинических данных двух исследований фазы III при распространенном раке легких позволяет предположить, что активность РРХ может модулироваться эстрадиолом: Тенденция к улучшению выживаемости в группе РРХ по сравнению с контрольной группой наблюдалась у женщин, но не у пациентов мужского пола. Известно, что эстрогены индуцируют активность катепсина В; Протеолиз, опосредованный катепсином В, является ключевым этапом ферментативного процесса в метаболизме РРХ.

В миниобзоре [10] освещаются последние достижения в изучении биоактивной конформации паклитаксела в тубулине/микротрубочках. Связанная с тубулином структура паклитаксела изучалась с помощью фотоаффинного мечения, криоэлектронной микроскопии, твердотельного ЯМР, молекулярного моделирования, МД-моделирования и синтеза конформационно-ограниченных аналогов и имитаторов паклитаксела. Биоактивная конформация паклитаксела важна, поскольку она может предоставить важную информацию, которая позволит разработать новые аналоги с более простой структурой и/или повышенной эффективностью против рака.

Изучение биологически активных свойств паклитаксела также стало объектом исследований в работах [11-13].

3) Бревифолиол

Бревифолиол – обильный метаболит, обнаруженный в хвое тихоокеанского тиса *Taxus brevifolia*. Его структура была пересмотрена таким образом, что ацетатные и бензоатные функциональные группы, первоначально считавшиеся связанными с С-10 и С-7 соответственно, были переставлены, т.е. бревифолиол представляет собой 10β-бензокси-7β,9α-диацетокси-1β,5α,13α- тригидрокси-такса-4(20),11-диен [14].

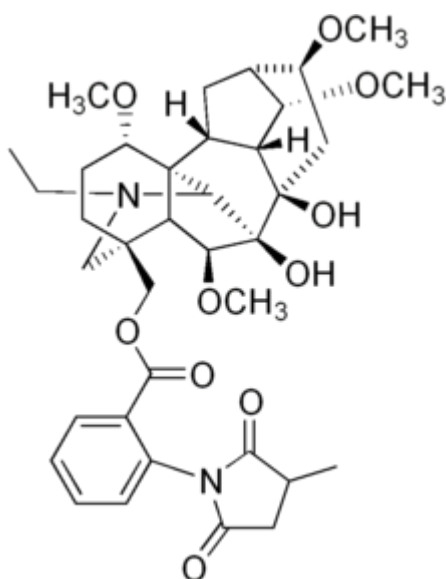


бревифолиол

Показано [15, 16], что бревифолиол представляет собой абео-таксан, выделенный из хвои *Taxus wallichiana*; Восемнадцать полусинтетических эфиров-производных бревифолиола были получены этерификацией Стеглиха и проверены на их противотуберкулезный потенциал против авирулентного штамма *Mycobacterium Tuberculosis* H37Ra. Наиболее активными (МПК 25 мкг/мл) против возбудителя были производные эфиров 3-[хлор(7)] и 3,5-динитро(8)]бензойной кислоты. Кроме того, исследования стыковки *in silico* активного производного с ферментом микобактерии *inhA* (еноил-АСР-редуктазой) дали оценку LibDock 152,68 и энергию связи – 208,62 и образовали три водородные связи с SER94, MET98 и SER94. Аналогичным образом, когда другое производное стыковалось с *inhA*, оно давало оценку LibDock 113,55 и энергию связи -175,46 и образовывало одинарную водородную связь с GLN100 и Pi-взаимодействием с PHE97. С другой стороны, известный стандартный препарат изониазид (INH) дал оценку LibDock 61,63, энергию связи -81,25 и образовал одну водородную связь с ASP148. Эти результаты молекулярного докинга и характер связывания показали, что полученные соединения хорошо связываются внутри связывающего кармана *inhA* и демонстрируют более высокую аффинность связывания, чем известный препарат изониазид. Кроме того, оба производных не показали цитотоксичности с CC_{50} 195,10 и 111,36 соответственно по отношению к макрофагам, происходящим из костного мозга мыши.

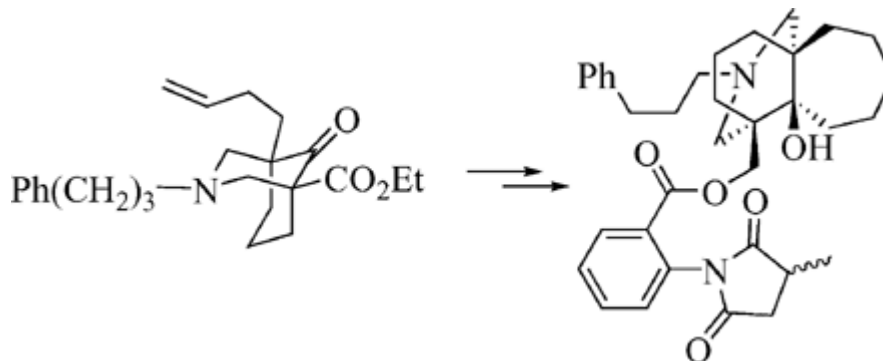
4) Метилликаконитин

Метилликаконитин (MLA) представляет собой дитерпеноидный алкалоид, обнаруженный во многих видах дельфиниума (жаворонков).



метилликаконитин

Во многих отношениях фармакология MLA очень похожа на фармакологию классического нервно-мышечного блокатора d-тубокурарина. Так, в работах [17,18] сообщается о синтезе нескольких трициклических аналогов АБЭ алкалоида метилликаонитина. Аналоги содержат два ключевых фармакофора: третичный N-(3-фенилпропил)-заместитель, присоединенный к кольцевой системе 3-азабицикло[3.3.1]нонан, и 2-(3-метил-2,5-диоксопирролидин-1-ил)бензоатный эфир. Двойная реакция Манниха циклических β-кетоэфиров с бис(аминол) эфиром с использованием метилтрихлорсилана в качестве активатора дала эффективный метод построения 3-азабицикло[3.3.1]нонанов. Метатезис с замыканием цикла полученных диенов привел к образованию трициклических эфиров.



Таким образом, представленные обладающие биоактивностью трициклические бензоаты могут иметь, так и не иметь гетероатомы в составе циклических структур. В наших исследованиях [19, 20] осуществлен синтез трициклических бензоатов на основе реакции взаимодействия бензойной кислоты с дициклопентадиеном (трицикло[5.2.1.0.2,6]-дека-3,8-диеном) в присутствии кислого катализатора. Полученный трицикло[5.2.1.0.2,6]-дец-3-ен-8-илбензоат был испытан на выявление антимикробной и антифунгальной активности в отношении грамм-положительных и грамм-отрицательных патогенных микроорганизмов. Проведенные исследования показали наличие высокой антибактериальной активности синтезированного трициклического бензоата.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сафарова И.Р. Биологически активные эфиры гидроксibenзойных кислот // Вестник Башкирского государственного педагогического университета. 2021. № 1. С. 22-29.
2. Сафарова И.Р. Гидроксibenзойные кислоты и их эфиры: общая характеристика, синтез, свойства и области применения // Химия в интересах устойчивого развития. 2020. Т. 28. № 5. С. 486-493.
3. Safarova I.R. Hydroxybenzoic acid derivatives and their biological activity // PPOR. Vol. 23. N 1. pp. 134-147.
4. Сафарова И.Р., Ибрагимова М.Д. Махмудова Э.Г. Синтез и изучение биологической активности тетрациклических эфиров бензойной кислоты // Вестник башкирского государственного педагогического университета. 2023. № 1. С. 65-71.
5. Shi Q.W., Ontani T., Supiyama T. A Newly Rearranged 2(3→20)Abeotaxane Diterpene from the Bark of Chinese Yew, *Taxus mairei* // Biosci. Biotechnol. Biochem. 1998. Vol. 62. N 11. pp. 2263-2266.
6. Changhong H., Xiaohui S., Zhang X. Structural determination of a new 2(3 → 20)abeotaxane with an unusual 13β-substitution pattern and a new 6/8/6-ring taxane from *Taxus cuspidate* // Magn. Reson Chem. 2007. Vol. 45. N 6. pp. 527-530.
7. Soto J., Mascarenas J., Castedo L. A paclitaxel analogue with a 2(3→20)abeotaxane skeleton: Synthesis and biological evaluation // Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 1998. Vol. 8. N 3. pp. 273-276.

8. Qing W-S., Oritani T., Sugiyama T. A New 11 (15→1)-AbeoTaxane and Two Abietane Diterpenoids From the Bark of *Taxus Mairei* // *Natural Products Letters*. 1999. Vol. 13. N 2. pp. 105-112.
9. Chipman S., Oldham F., Pezzoni G. Biological and clinical characterization of paclitaxel poliglumex (PPX, CT-2103), a macromolecular polymer–drug conjugate // *Inter. J. Nanomedicine*. 2006. Vol. 1. N 4. pp. 375-383.
10. Liang S., Simmerling C., Ojima I. Recent Advances in the Study of the Bioactive Conformation of Taxol // *ChemMedChem*. 2009. Vol. 4. N 5. pp. 719-731.
11. Kingston D.G., Snyder J.P. The Quest for a Simple Bioactive Analog of Paclitaxel as a Potential Anticancer Agent // *ACC. Chem. Res*. 2014. Vol. 47. N 8. pp. 2682-2691.
12. Chen X., Feng G., Wang Q. Design, synthesis and biological evaluation of paclitaxel-mimics possessing only the oxetane D-ring and side chain structures // *Fitoterapia*. 2014. Vol. 92. N1. pp. 111-115.
13. Farah S., Domb A. Crystalline paclitaxel coated DES with bioactive protective layer development // *Journal of Controlled Release*. 2018. Vol. 71. N 2. pp. 107-117.
14. Chu A., Zajicek J., Neil Towers G.H. Brevifoliol: A structure revision // *Phytochemistry*. 1993. Vol. 34. N 1. pp. 269-271.
15. Bhukya B., Alam S., Chaturvedi V. Brevifoliol and its Analogs: A New Class of Anti-tubercular agents // *Curr. Tor. Med. Chem*. 2021. Vol. 21. N 9. pp. 767-776.
16. Tremblay S., Soucy Ch., Towers N. Characterization of an abeo-Taxane: Brevifoliol and Derivatives // *J. Nat. Prod*. 2004. Vol. 67. N 5. pp. 838-845.
17. Lehmann A., Brocke C., Barker D. Synthesis of N-(3-Phenylpropyl)-Substituted Tricyclic ABE Ring Analogues of the Alkaloid Methyllycaconitine // *European Journal of Organic Chemistry*. 2006. Vol. 14. pp. 3205-3215.
18. Barker D., Brimble M., McLeod M. Synthesis of ABE tricyclic analogues of methyllycaconitine using a Wacker oxidation–aldol strategy to append the B ring to the AE fragment // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions*. 2002. Vol. 1. N 7. pp. 924-931.
19. Mammadov M.K., Safarova I.R., Ismayilova J.H. Synthesis of tricycle[5.2.1.02,6]-dec-3-en-8-ilbenzoate // *Chemical Problems*. 2015. N 3. pp. 272-277.
20. Mammadov M.K., Safarova I.R., Ismayilova J.H. Synthesis of polycycloalkilbenzoates // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2014. N 2. pp. 104-108.

REFERENCES

1. Safarova I.R. Biologically active esters of hydroxybenzoic acids // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. 2021. No.1. pp. 22-29.
2. Safarova I.R. Hydroxybenzoic acids and their esters: general characteristics, synthesis, properties and applications // *Chemistry for sustainable development*. 2020. T. 28. No5. pp. 486-493.
3. Safarova I.R. Hydroxybenzoic acid derivatives and their biological activity // *PPOR*. Vol. 23. N 1. pp. 134-147.
4. Safarova I.R., Ibragimova M.D., Makhmudova E.G. Synthesis and study of the biological activity of tetracyclic esters of benzoic acid // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. 2023. No. 1. pp. 65-71.
5. Shi Q.W., Ontani T., Supiyama T. A Newly Rearranged 2(3→20)Abeotaxane Diterpene from the Bark of Chinese Yew, *Taxus mairei* // *Biosci. Biotechnol. Biochem*. 1998. Vol. 62. N 11. pp. 2263-2266.
6. Changhong H., Xiaohui S., Zhang X. Structural determination of a new 2(3 → 20)abeotaxane with an unusual 13beta-substitution pattern and a new 6/8/6-ring taxane from *Taxus cuspidate* // *Magn. Reson Chem*. 2007. Vol. 45. N 6. pp. 527-530.
7. Soto J., Mascarenas J., Castedo L. A paclitaxel analogue with a 2(3→20)abeotaxane skeleton: Synthesis and biological evaluation // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 1998. Vol. 8. N 3. pp. 273-276.

8. Qing W-S., Oritani T., Sugiyama T. A New 11 (15→1)-AbeoTaxane and Two Abietane Diterpenoids From the Bark of *Taxus Mairei* // *Natural Products Letters*. 1999. Vol.13. N 2. pp. 105-112.
9. Chipman S., Oldham F., Pezzoni G. Biological and clinical characterization of paclitaxel poliglumex (PPX, CT-2103), a macromolecular polymer–drug conjugate // *Inter. J. Nanomedicine*. 2006. Vol. 1. N4. pp. 375-383.
10. Liang S., Simmerling C., Ojima I. Recent Advances in the Study of the Bioactive Conformation of Taxol // *ChemMedChem*. 2009. Vol. 4. N 5. pp. 719-731.
11. Kingston D.G., Snyder J.P. The Quest for a Simple Bioactive Analog of Paclitaxel as a Potential Anticancer Agent // *ACC. Chem. Res*. 2014. Vol. 47. N 8. pp. 2682-2691.
12. Chen X., Feng G., Wang Q. Design, synthesis and biological evaluation of paclitaxel-mimics possessing only the oxetane D-ring and side chain structures // *Fitoterapia*. 2014. Vol. 92. N1. pp. 111-115.
13. Farah S., Domb A. Crystalline paclitaxel coated DES with bioactive protective layer development // *Journal of Controlled Release*. 2018. Vol. 71. N 2. pp. 107-117.
14. Chu A., Zajicek J., Neil Towers G.H. Brevifoliol: A structure revision // *Phytochemistry*. 1993. Vol. 34. N 1. pp. 269-271.
15. Bhukya B., Alam S., Chaturvedi V. Brevifoliol and its Analogs: A New Class of Anti-tubercular agents // *Curr. Tor. Med. Chem*. 2021. Vol. 21. N 9. pp. 767-776.
16. Tremblay S., Soucy Ch., Towers N. Characterization of an abeo-Taxane: Brevifoliol and Derivatives // *J. Nat. Prod*. 2004. Vol. 67. N 5. pp. 838-845.
17. Lehmann A., Brocke C., Barker D. Synthesis of N-(3-Phenylpropyl)-Substituted Tricyclic ABE Ring Analogues of the Alkaloid Methyllycaconitine // *European Journal of Organic Chemistry*. 2006. Vol. 14. pp. 3205-3215.
18. Barker D., Brimble M., McLeod M. Synthesis of ABE tricyclic analogues of methyllycaconitine using a Wacker oxidation–aldol strategy to append the B ring to the AE fragment // *Journal of the Chemical Society. Perkin Transactions*. 2002. Vol. 1. N 7. pp. 924-931.
19. Mammadov M.K., Safarova I.R., Ismayilova J.H. Synthesis of tricycle[5.2.1.02,6]-dec-3-en-8-ilbenzoate // *Chemical Problems*. 2015. N 3. pp. 272-277.
20. Mammadov M.K., Safarova I.R., Ismayilova J.H. Synthesis of polycycloalkilbenzoates // *Azerbaijan Chemical Journal*. 2014. N 2. pp. 104-108.

Информация об авторах

И.Р. Сафарова – старший научный сотрудник лаборатории «Функциональные мономеры и олигомеры» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Э.Г. Махмудова – ведущий научный сотрудник лаборатории «Функциональные мономеры и олигомеры» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about the authors

I.R. Safarova – senior researcher Laboratory "Functional monomers and oligomers" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

E.G. Makhmudova – leading researcher Laboratory "Functional monomers and oligomers" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan.

Оксана Геннадиевна Старцева¹, Данил Ильич Клюка²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*starcevaog@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8198-7086>*

²*klyuka04@list.ru*

Автор, ответственный за переписку: Данил Ильич Клюка, klyuka04@list.ru

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАШИННОГО ОБУЧЕНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СЕРДЕЧНОГО ПРИСТУПА

Аннотация. Данная статья исследует методы машинного обучения и их применение для прогнозирования вероятности сердечного приступа. Сравниваются три модели: дерево решений, случайный лес и логистическая регрессия. Результаты исследования оцениваются на основе метрик ROC-AUC, точность(precision) и полнота(recall).

Ключевые слова: сердечно-сосудистые заболевания, машинное обучение, прогнозирование, сердечный приступ, дерево решений, случайный лес, логистическая регрессия, ROC-AUC

Oksana G. Startseva¹, Danil I. Klyuka²

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia*

¹*starcevaog@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8198-7086>*

²*klyuka04@list.ru*

Corresponding author: Danil I. Klyuka, klyuka04@list.ru

APPLICATION OF MACHINE LEARNING METHODS FOR PREDICTING A HEART ATTACK

Abstract. This article explores machine learning methods and their application to predict the likelihood of a heart attack. Three models are compared: decision tree, random forest and logistic regression. The results of the study are evaluated based on the following metrics: ROC-AUC, accuracy (precision) and completeness (recall).

Keywords: Cardiovascular diseases, machine learning, prediction, heart attack, decision tree, random forest, logistic regression, ROC-AUC

Сердечно-сосудистые заболевания (ССЗ) представляют собой одну из наиболее важных проблем в сфере здравоохранения по всему миру. Каждый год ССЗ уносят жизни 17,5 миллиона человек, что составляет почти каждую третью смерть на планете [1]. Также в соответствии с данными Всемирной Организации Здравоохранения, сердечно-сосудистые заболевания являются причиной почти половины всех смертей в странах Европы [2].

Россия, к сожалению, не исключение из этой трагичной тенденции. Смертность от сердечно-сосудистых заболеваний в России остается одной из самых высоких в Европе, что создает в стране критическую ситуацию. Согласно результатам эпидемиологических исследований, в Российской Федерации более 40 миллионов человек страдают от ССЗ [2].

Исследования, направленные на снижение уровня заболеваемости и смертности от сердечно-сосудистых заболеваний, представляют существенное значение для области здравоохранения в данной стране. Главной задачей профилактики ССЗ является раннее выявление лиц с высоким риском ССЗ.

Алгоритмы оценки риска, такие как GRACE, Фрамингемская шкала, QRISK-2, CRUSADE, Reynolds, SCORE, которые в данное время используются, имеют ограничения,

основной из которых является низкая точность [1]. Однако, недостатки существующих методов прогнозирования можно устранить благодаря новому подходу в прогнозировании риска ССЗ – применению методов машинного обучения.

Методы машинного обучения представляют собой мощный инструмент способный выявлять скрытые и нетривиальные взаимосвязи между факторами риска и исходами, обеспечивать высокую скорость анализа, которая несравнима с традиционными методиками, а также избавлять от необходимости изучения данных в долгосрочной перспективе [3].

Целью данного исследования является изучение методов машинного обучения с целью определения наилучшей модели для прогнозирования одного из самых распространенных ССЗ – сердечного приступа.

Анализ будет основан на медицинских данных полученных из [4], которые представляют из себя информацию о 13 различных медицинских параметрах 298 пациентов, а также о наличии или отсутствии у пациентов предрасположенности к сердечному приступу. Для работы с набором данных используется библиотека Pandas языка программирования Python, поскольку набор данных представлен в формате *.csv, выбор этой библиотеки значительно упростит загрузку, анализ и манипуляции с набором данных.

На первом этапе проведена очистка данных от дубликатов и пропущенных значений, что обеспечит точность анализа и моделирования, увеличивая надежность результатов исследования. Далее предлагается решить задачу бинарной классификации, "в связи с тем, что стоит вопрос о наличии или отсутствии предрасположенности пациента к сердечному приступу, что подразумевает всего два варианта ответа (1 – есть предрасположенность, 0 – нет предрасположенности).

На следующем этапе для эффективного обучения и оценки модели, данные разделяются на три набора: тренировочный (60%), валидационный (20%) и тестовый (20%).

Модели выявления наличия вероятности сердечного приступа основаны на таких методах, как «дерево решений», «случайный лес» и классическая логистическая регрессия. Опишем подробно принцип работы каждого метода:

Дерево решений – алгоритм, работа которого заключается в делении набора данных на более мелкие группы, основываясь на определенных признаках и условиях. Каждый узел дерева представляет собой решающее правило, а листья - прогнозы. В процессе обучения, дерево решений строится так, чтобы минимизировать ошибку классификации. На рис.1 продемонстрирована модель работы дерева решений.

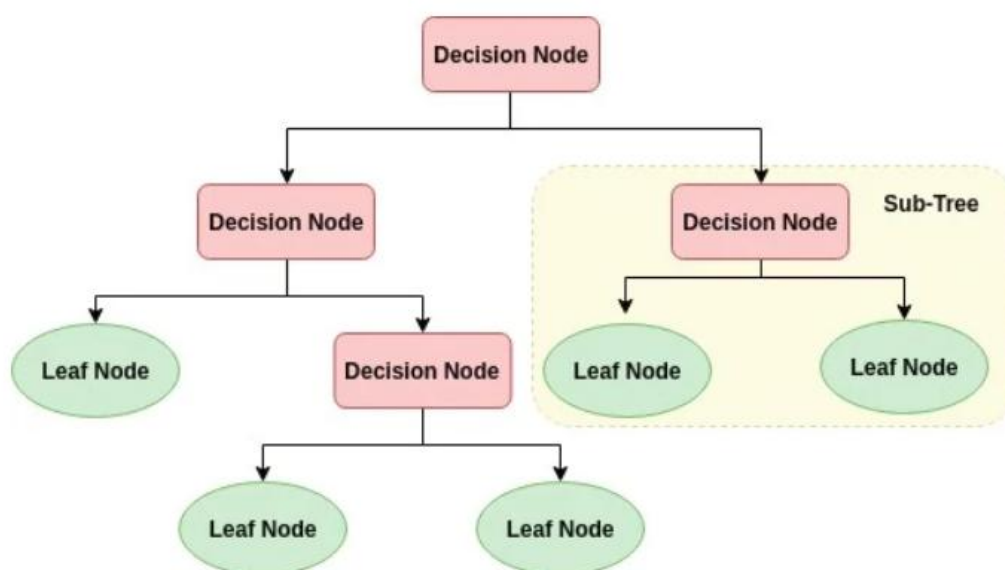


Рис. 1 Алгоритм «Дерево решений»

Случайный лес – это алгоритм, основанный на ансамбле деревьев решений. На рис.2 наглядно показана модель работы данного алгоритма. Сначала создается множество решающих деревьев, каждое из которых обучается на подмножестве данных. Затем для каждого нового наблюдения алгоритм производит прогноз с помощью всех деревьев и принимает решение на основе голосования результатов отдельных деревьев. Это позволяет уменьшить переобучение и повысить обобщающую способность модели

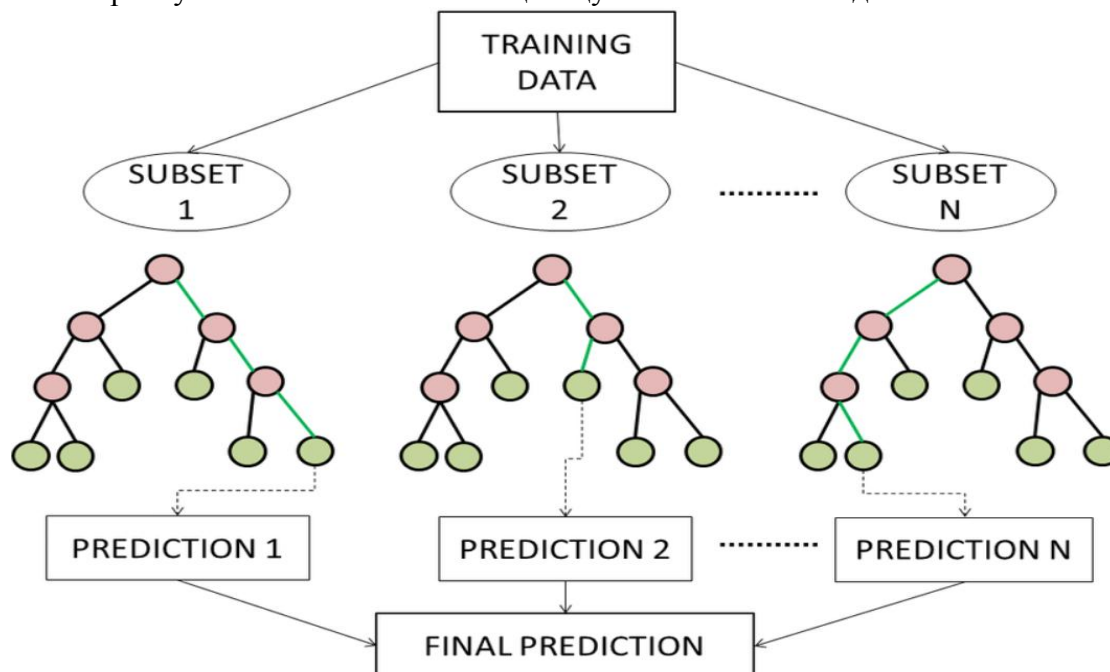


Рис. 2 Алгоритм «Случайный лес»

Логистическая регрессия работает путем анализа данных и вычисления линейной комбинации признаков. Затем она применяет логистическую функцию (рис.3) для преобразования этой комбинации в вероятность принадлежности к одному из двух классов.

$$P(y = 1|X) = \text{sigmoid}(z) = \frac{1}{1 + e^{-z}}$$

Рис. 3 Формула логистической функции

где:

- $P(y=1|X)$ – вероятность принадлежности к классу 1.
- X – вектор признаков.
- z – линейная комбинация весов (коэффициентов) признаков и значений признаков: $z = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_n \cdot X_n$.
- e – основание натурального логарифма (приблизительно равно 2.71828).

Модель логистической регрессии обучается подбирать значения коэффициентов $b_0, b_1, b_2, \dots, b_n$ таким образом, чтобы минимизировать ошибку классификации и максимизировать вероятность $P(Y=1|X)$ для данных из класса 1. После обучения модели, она может использоваться для предсказания вероятностей принадлежности новых данных к классу 1.

Каждый из вышеупомянутых методов обладает своими преимуществами и недостатками. В данном исследовании были обучены три модели машинного обучения: случайный лес, дерево решений и логистическая регрессия. Целью исследования было выяснить, какая из этих моделей наилучшим образом справляется с задачей прогнозирования предрасположенности к сердечному приступу.

Для настройки и выбора оптимальных параметров каждой модели был применен метод Grid Search. Основной метрикой оптимизации при этом был выбран ROC-AUC, что позволило подобрать наилучшие параметры для каждой модели с учетом их способности разделять классы. Для сравнения производительности моделей использовались метрики ROC-AUC, точность (precision) и полнота (recall). ROC-AUC измеряет способность модели разделять классы, точность измеряет, насколько модель точна в выявлении положительных случаев, а полнота измеряет способность модели обнаруживать все истинные положительные случаи [5]. Использование этих метрик позволило оценить производительность моделей с разных точек зрения и представить результаты обучения и сравнения моделей в Таблице 1

Таблица 2

Результаты обучения моделей

Метод	ROC-AUC	Точность	Полнота
Дерево решений	0.745593	0.884615	0.621622
Случайный лес	0.783196	0.852941	0.783784
Логистическая регрессия	0.845476	0.888888	0.864865

В этой статье было проведено сравнение различных алгоритмов машинного обучения для прогнозирования вероятности сердечного приступа. Перед использованием алгоритмов была проведена очистка данных от дубликатов и пропусков. Исследование показало, что логистическая регрессия демонстрирует лучшую производительность среди рассмотренных моделей, обладая высоким ROC-AUC (0.845), хорошей точностью (0.889) и высокой полнотой (0.865). Случайный лес также показывает хорошие результаты, но с немного меньшим ROC-AUC (0.783) по сравнению с Логистической регрессией. Дерево решений, хотя и обладает неплохой точностью, имеет более низкую полноту и ROC-AUC, что указывает на его ограниченную способность обрабатывать сложные зависимости в данных.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гусев А.В., Гаврилов Д.В., Новицкий Р.Э., Кузнецова Т.Ю., Бойцов С.А. Совершенствование возможностей оценки сердечно-сосудистого риска при помощи методов машинного обучения // РКЖ. 2021. №12.
URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-vozmozhnostey-otsenki-serdechno-sosudistogo-riska-pri-pomoschi-metodov-mashinnogo-obucheniya> (дата обращения: 15.10.2023).
2. Мурадова Д.М., Бузилова А.А., Дианова Д.Г. Современные тенденции заболеваемости и смертности от сердечно-сосудистых заболеваний взрослого населения российской федерации // Sciences of Europe. 2020. №51-2 (51). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-tendentsii-zabolevaemosti-i-smernosti-ot-serdechnososudistyh-zabolevaniy-vzroslogo-naseleniya-rossiyskoy-federatsii> (дата обращения: 15.10.2023).
3. Гаврилов Д.В., Серова Л.М., Корсаков И.Н. и др. Предсказание сердечно-сосудистых событий при помощи комплексной оценки факторов риска с использованием методов машинного обучения. Врач. 2020; 31 (5): 41–46.
4. Rahman Pritom, "Heart Attack Analysis & Prediction Dataset", 2021, <https://www.kaggle.com/datasets/rashikrahmanpritom/heart-attack-analysis-prediction-dataset> (дата обращения: 15.10.2023).
5. Михайличенко А.А. Аналитический обзор методов оценки качества алгоритмов классификации в задачах машинного обучения // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно-математические и технические науки. 2022. №4 (311). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiticheskiy-obzor-metodov-otsenki>

REFERENCES

1. Gusev A.V., Gavrilov D.V., Novitsky R.E., Kuznetsova T.Yu., Boytsov S.A. Improving the possibilities of assessing cardiovascular risk using machine learning methods // RKZH. 2021. №12. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovershenstvovanie-vozmozhnostey-otsenki-serdechno-sosudistogo-riska-pri-pomoschi-metodov-mashinnogo-obucheniya> (accessed: 10/15/2023).
2. Muradova D.M., Buzilova A.A., Dianova D.G. Modern trends in morbidity and mortality from cardiovascular diseases of the adult population of the russian federation // Sciences of Europe. 2020. No. 51-2 (51). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/sovremennye-tendentsii-zabolevaemosti-i-smernosti-ot-serdechnososudistyh-zabolevaniy-vzroslogo-naseleniya-rossiyskoy-federatsii> (accessed: 10/15/2023).
3. Gavrilov D.V., Serova L.M., Korsakov I.N. et al. Prediction of cardiovascular events using a comprehensive assessment of risk factors using machine learning methods. Doctor. 2020; 31 (5): 41-46.
4. Rahman Pritom, "Heart Attack Analysis & Prediction Dataset", 2021, <https://www.kaggle.com/datasets/rashikrahmanpritom/heart-attack-analysis-prediction-dataset> (accessed: 10/15/2023).
5. Mikhaylichenko A.A. Analytical review of methods for assessing the quality of classification algorithms in machine learning problems // Bulletin of the Adygea State University. Series 4: Natural-mathematical and technical sciences. 2022. No.4 (311). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiticheskiy-obzor-metodov-otsenki-kachestva-algoritmov-klassifikatsii-v-zadachah-mashinnogo-obucheniya> (accessed: 29.10.2023).

Информация об авторах

О.Г. Старцева – кандидат педагогических наук, доцент кафедры информационных технологий;

Д.И. Клюка – студент направления «Информационные системы и технологии».

Information about the author

O.G. Startseva – Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor;

D.I. Klyuk – student of the direction «Information systems and technologies».

Камал Муса гызы Эфендиева¹, Вафа Гидаят гызы Бабаева², Эльдар Гусейнгулу оглу Мамедбейли³

^{1,2,3} Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана

*Автор, ответственный за переписку: Вафа Гидаят гызы Бабаева,
nuraybabayeva2008@gmail.com*

ПРОТИВООПУХОЛЕВЫЕ СВОЙСТВА АМИНОМЕТОКСИПРОИЗВОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Аннотация. Опухоль (неоплазма) представляет собой патологический процесс, формирующийся новообразованной тканью, в которой изменения генетического аппарата клеток приводят к нарушению регуляции их роста и дифференцировки. Они подразделяются в зависимости от возможности к прогрессии и клинико-морфологических особенностей на две основные группы – доброкачественные и злокачественные. Опухоли обладают пятью основными особенностями: атипизм (тканевый и клеточный), органоидность строения, прогрессия, относительная автономность и неограниченный рост. В связи с этим разработка новых противоопухолевых препаратов приобретает широкий как теоретический, так и практический интерес. В представленной работе показаны результаты исследований в области изучения противоопухолевых и противораковых свойств различных аминометоксипроизводных, синтезированных на основе реакции аминометилирования. Показано наличие высокой биологической активности синтезированных оснований Манниха, а также их высокая биоактивность в отношении раковых клеток

Ключевые слова: основания Манниха, реакция аминометилирования, противоопухолевые препараты, раковые клетки

Kamala Musa Efendiyeva¹, Vafa H. Babayeva², Eldar Huseynqulu Mammadbayli³

^{1,2,3}Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, Azerbaijan

*Correspondent author: Vafa H. Babayeva,
nuraybabayeva2008@gmail.com*

ANTI-TUMOR PROPERTIES OF AMINOMETHOXY DERIVATIVES ORGANIC COMPOUNDS

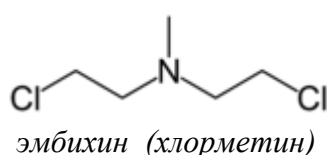
Abstract. A tumor (neoplasm) is a pathological process formed by a newly formed tissue, in which changes in the genetic apparatus of cells lead to disruption of the regulation of their growth and differentiation. They are divided depending on the possibility of progression and clinical and morphological features into two main groups - benign and malignant. Tumors have five main features: atypism (tissue and cellular), organoid structure, progression, relative autonomy and unlimited growth. In this regard, the development of new anticancer drugs is of wide both theoretical and practical interest. The presented work shows the results of studies in the field of studying the antitumor and anticancer properties of various aminomethoxy derivatives synthesized on the basis of the aminomethylation reaction. The presence of a high biological activity of the synthesized Mannich bases, as well as their high bioactivity against cancer cells, was shown.

Keywords: Mannich bases, aminomethylation reaction, anticancer drugs, cancer cells

Рак является основной причиной смерти в развивающихся странах. Его развитие требует нескольких стадий, в которых возникновение определенных событий определяет переход состояния из нормальной клетки в опухолевую [1]. Эти события связаны с утратой

механизмов, управляющих различными биологическими процессами, что является результатом накопления генетических изменений, в том числе мутаций, хромосомных перестроек и вариаций числа копий генов, а также эпигенетических изменений. В целом химиотерапевтические агенты, используемые для лечения токсичности, показали ограниченную противоопухолевую активность с высокой частотой рецидивов. Это побудило к крупным исследовательским усилиям по выявлению новых эффективных и селективных противоопухолевых соединений. В этой статье авторы рассматривают недавние патенты, защищающие противоопухолевые свойства природных соединений и родственных молекул, полученных из растений, животных или микроорганизмов. Рассмотрена их структура, механизм действия, молекулярные мишени и, в некоторых случаях, достигнутая фаза клинических испытаний.

Противоопухолевые препараты (антибластомные препараты) – это препараты, которые нарушают развитие истинных опухолей (рак, саркома и др.) и гемобластозов. Следует отметить, что первый противоопухолевый препарат был зарегистрирован в 1946 под названием эмбихин (хлорметин) в 1946 году и создан на основе иприта

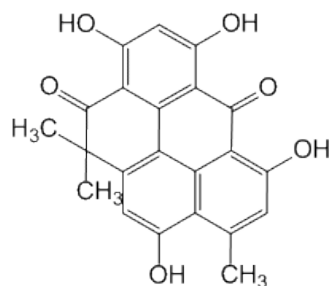


С развитием науки противоопухолевые препараты усовершенствовались и в настоящее время эти препараты имеют разнообразное химическое строение и направления применения. В этой статье нами рассмотрены противоопухолевые свойства ряда аминотоксипроизводных (оснований Манниха) и их применение в медицине.

Так, в работе [2] сообщается, что противораковая активность 8-гидроксихинолинов зависит от образования комплексов с окислительно-восстановительными ионами меди и железа. Авторы используют УФ-видимую спектрофотометрию и ЭПР-спектроскопию, чтобы сравнить процессы диссоциации протона и комплексообразования эталонного соединения 8-гидроксихинолина (Q-1) и трех родственных оснований Манниха, чтобы выявить возможные корреляции с биологической активностью. Исследуемые производные содержат фрагмент $\text{CH}_2\text{-N}$ в положении 7, связанный с морфолиновым (Q-2), пиперидиновым (Q-3), а также хлор- и фторбензиламинозаместителями (Q-4). Твердофазные структуры Q-3, Q-4·HCl·H₂O, [(Cu(HQ-2)₂)]·(CH₃OH)₂·Cl₄·(H₂O)₂, [Cu(Q-3)₂]Cl₂ и [Cu(HQ-4)₂(CH₃OH)]·ZnCl₄·CH₃OH охарактеризованы методом рентгеноструктурного анализа монокристаллов. Кроме того, методом циклической вольтамперометрии изучены окислительно-восстановительные свойства комплексов меди и железа и отслежена прямая реакция с физиологически значимыми восстановителями (глутатионом и аскорбиновой кислотой). Исследования цитотоксичности *in vitro*, проведенные с клеточной линией саркомы матки человека MES-SA/Dx5, выявили значительную цитотоксичность Q-2, Q-3 и Q-4 в суб- и микромолярном диапазоне (значения IC₅₀ 0,2-3,3 мкМ). Корреляционный анализ противораковой активности и свойств связывания металлов ряда соединений показывает, что при физиологических значениях pH более слабое связывание меди (II) и железа (III) приводит к повышенной токсичности (например, Q4: pCu = 13,0, pFe = 6,8, IC₅₀ = 0,2 мкМ по сравнению с Q1: pCu = 15,1, pFe = 13,0 IC₅₀ = 2,5 мкМ). Хотя изученные 8-гидроксихинолины преимущественно связывают медь (II), а не железо (III), данные циклической вольтамперометрии показали, что более цитотоксичные лиганды предпочтительно стабилизируют более низкую степень окисления ионов металлов. Обнаружена линейная зависимость между значениями pK_a(OH) и IC₅₀ исследуемых 8-гидроксихинолинов. Таким образом, авторы идентифицируют Q-4 как мощный и селективный противораковый кандидат со значительной токсичностью в клетках, устойчивых к лекарствам.

Отмечается [3], что основания Манниха имеют тенденцию подавлять пролиферацию клеток в поврежденных тканях из-за особых свойств хелатирования металлов. Аминовые компоненты изатинových оснований Манниха – пиперидин (P1), морфолин (P2) и N-метилпиперазин (P3) - оценивали на предмет их потенциала цитотоксичности в отношении клеток меланомы. Продукты P1, P2 и P3 очищали с помощью кристаллизации и характеризовали методом ЯМР. Клетки меланомы человека (G361) получали в среде DMEM, включающей 10% FBS, 1% пенициллин/стрептомицин, при 37°C и 5% CO₂. Соединения наносили на средние контейнеры, разделенные на 24 пластины размером 1×10⁵ клеток меланомы/лунку в течение 24 часов. Уровни экспрессии каспазы-3, p53 и β-актина исследовали в образцах РНК методом qRT-PCR. Основания Манниха были эффективны при концентрациях 20, 20 и 50 мкг/мл для P1, P2 и P3 соответственно. P2 (20 мкг/мл) показал самый высокий цитотоксический эффект с 92 процентами. Наиболее значительное увеличение экспрессии гена p53 осуществлял продукт P2 в 6,78 раза по сравнению с контрольной группой. P2 также повышал экспрессию каспазы-3 в 9,72 раза. Было обнаружено, что недавно синтезированные основания Манниха, особенно P2, обладают противоопухолевым потенциалом. Более того, исследования молекулярного докинга показали, что P2 является мощным аллостерическим активатором каспазы-3. Однако необходимы испытания *in vivo* и обширные исследования для полного выяснения молекулярной биоэффективности этих молекул.

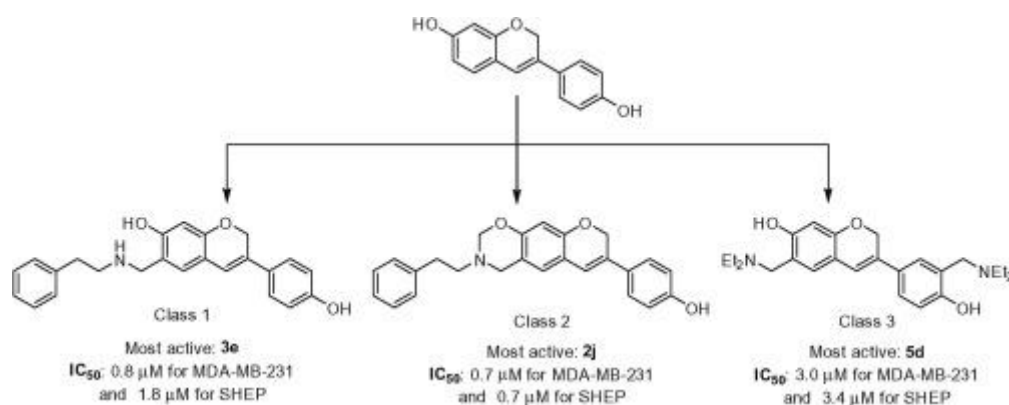
Ряд 4-аминометилпроизводных гелиомицина был получен по реакции Манниха [4]. Модификация значительно улучшила растворимость в воде изначально плохо растворимого антибиотика. Тестирование антипролиферативной эффективности выявило мощную активность гелиомицина, а также его новых производных на панели опухолевых клеток млекопитающих, включая устойчивые к лекарственным средствам варианты. В отличие от исходного соединения, новые производные – основания Манниха генерировали высокий уровень АФК, связанный с индукцией апоптоза в клетках рака мочевого пузыря T24. Введение 4-аминометильной части увеличило сродство к ДНК и способность ингибировать топоизомеразу I, что сделало это соединением наиболее многообещающим кандидатом для дальнейшей доклинической оценки. Таким образом, аминометилирование является первой в своем классе успешной трансформацией антибиотика, приводящей к улучшенной растворимости производных в воде и многообещающим свойствам для поиска новых кандидатов в противораковые препараты.



гелиомицин

Феноксодиол, аналог изофлавонового природного продукта даидзеина, является мощным противораковым средством, которое было исследовано для лечения гормонозависимого рака [5]. Этот молекулярный каркас подвергали взаимодействию с различными первичными и вторичными аминами в различных условиях реакции Манниха с получением либо бензоксазина, либо аминометилзамещенных аналогов. Эти процессы позволили создать широкий спектр аналогов, необходимых для исследований взаимосвязи структура-активность (SAR). Полученные основания Манниха проявляли заметные антипролиферативные эффекты в отношении клеточных линий нейробластомы SHEP и аденокарциномы молочной железы MDA-MB-231. Дальнейшие исследования

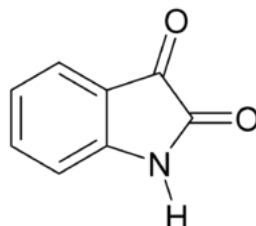
цитотоксичности в отношении нормальных клеток фибробластов легких MRC-5 показали, что аналоги изофлавена были селективны в отношении раковых клеток.



В работе [6] синтезирована новая серия производных тетразола, которые являются известными противомикробными средствами, обладающими пятичленной ароматической гетероциклической группой, и подвергнута скринингу на противомикробную активность и цитотоксичность. Производные тетразола были синтезированы посредством обработки ультразвуком с использованием конденсации Манниха. Структурную проверку продуктов проводили с помощью ИК, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР-спектроскопии, а также масс-спектроскопический и элементный анализы. Затем соединения подвергали скринингу на противомикробную и цитотоксическую активность в отношении клеточных линий HepG2 (печень), MCF-7 (молочная железа) и HeLa (шейка матки). Меж- и внутримолекулярные связывающие взаимодействия определяли с помощью исследований молекулярного докинга. Точный режим связывания между наиболее активными производными тетразола и белками (т. е. 4OR7, 1AI9 и 4FM9) был установлен с использованием программного обеспечения Autodock Vina 1.1.2 и сравнен с режимом связывания эталонные соединения (например, цефазолин, клотримазол и фторурацил). Установлено, что полученное соединение было чрезвычайно активным против *Enterococcus faecalis* по сравнению с положительным контролем цефазолином. Также они были активны в отношении *Candida albicans* и *Microsporum audouinii* по сравнению с положительным контролем клотримазолом при скрининге противогрибкового действия. Линии раковых клеток HepG2 (печень) и MCF-7 (молочная железа) были особенно чувствительны к синтезированным соединениям. По сравнению с контрольным соединением фторурацилом эти соединения были чрезвычайно активны против всех трех линий раковых клеток. Исследования молекулярного докинга показали, что аддукт проявлял более высокую аффинность связывания (-7,8 ккал/моль) с белком 4OR7, чем контрольный цефазолин (-7,2 ккал/моль). Таким образом, полученные соединения продемонстрировали впечатляющую ингибирующую способность при скрининге антибактериальных, противогрибковых и цитотоксических свойств по сравнению с эталонными соединениями. Результаты исследований молекулярной стыковки, а также микробного и противоракового скрининга показывают, что эти новые производные могут быть разработаны в качестве потенциальных терапевтических средств для медицинских применений.

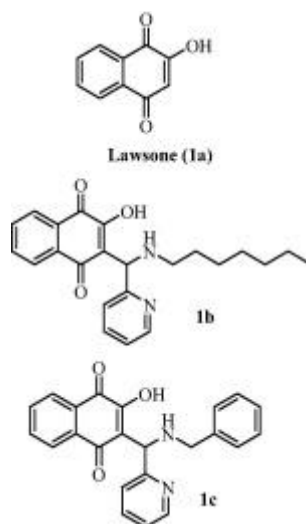
В обзоре [7] авторы сравнивают и обсуждают результаты соединений, уже зарегистрированных как противораковые средства на основе производных изатина, как металлизированных, так и неметаллизированных. Соединения изатина могут быть получены из растений, морских животных, а также обнаружены в жидкостях человека в виде метаболита аминокислот. Его производные включают в себя имины, гидразоны, тиосемикарбазоны и другие, уже сфокусированные на многочисленных противораковых исследованиях. Некоторые из них прошли доклинические и клинические испытания в качестве антиангиогенных соединений или ингибиторов важнейших белков. Как свободные лиганды,

так и координированные с ионами металлов, такие производные изатина показали многообещающие антипролиферативные свойства против различных раковых клеток, нацеленных на различные биомолекулы или органеллы. Связывание с ионами металлов обычно улучшает его биологические свойства, что указывает на модуляцию металла и лиганда в синергетическом процессе. Они также обнаруживают различные механизмы действия, способные связывать ДНК, генерировать реактивные частицы, вызывающие окислительное повреждение, и ингибировать отдельные белки. Стратегии, используемые для повышения эффективности и селективности этих соединений, включают структурную модификацию лигандов, металлирование различными ионами, синтез одноядерных и двухядерных соединений и использование встроенных или закрепленных соединений в выбранных системах доставки лекарств. Основания Манниха на основе изатина также получили хорошие результаты в исследованиях по выявлению противоопухолевых свойств.



изатин

Лаусон представляет собой известный нафтохиноновый краситель из растения хны *Lawsonia inermis* [8]. Из ряда четырех новых модифицированных ферроценом оснований Манниха 2-пиридилное производное было явно более активным, чем его аналоги в клетках рака молочной железы, предстательной железы и поджелудочной железы. Это соединение также проявляло более выраженный антипролиферативный эффект по сравнению с известными противораковыми активными основаниями Манниха в андроген-рецептор-отрицательных линиях простаты PC-3 и Pgp-экспрессирующих линиях клеток карциномы шейки матки KB-V1/Vbl. Соединение достигло субмикромольной активности в этих агрессивных раковых клетках и, таким образом, является многообещающим лекарственным средством для эффективного лечения гормонорезистентных или полирезистентных типов рака.



В работе [9] были разработаны и синтезированы основания Манниха 2-(3-или-5-аминометил-4-гидрокси-3-или-5-метоксибензилиден)индан-1-он, начиная с 2-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)индан-1-он. Синтезированные соединения были протестированы на нескольких линиях опухолевых клеток и неопухолевых клетках для оценки цитотоксичности соединений и проверки того, работает ли гипотеза последовательной цитотоксичности для

исследуемых соединений. Данные, полученные в результате тестов на цитотоксичность, показали, что гипотеза последовательной цитотоксичности работает для ряда синтезированных соединений, поскольку они имеют более высокие значения селективности по активности. Лидером данного исследования является соединение - 2-(3-дипропиламинометил-4-гидрокси-5-метоксибензилиден)-индан-1-он, так как оно имеет самое высокое значение экспрессии активности среди изученных соединений. Эта молекула может стать ведущим соединением для дальнейших исследований и разработок.

Сообщается [10], что матриксные металлопротеиназы (ММП) являются ключевыми сигнальными модуляторами в микроокружении опухоли. Среди ММП, ММП-2 и ММП-9 вызывают новый интерес как проверенные лекарства мишени для остановки различных событий опухолевой прогрессии. За последние десятилетия был идентифицирован широкий спектр ингибиторов ММП2/9, начиная с ранних пептидомиметиков на основе гидроксамовой кислоты к негидроксаматам следующего поколения. В этом исследовании сосредоточены молекулы 1,2,4-триазол-1,2,3-триазола, гибриды разной длины и оформления, имитирующие тематические особенности негидроксаматных ингибиторов, были разработаны и синтезированы с использованием эффективных методов и алкилированы фармакофорными аминами для получения новых оснований Манниха. После полной спектроскопической характеристики синтезированные триазолы, связывающие основания Манниха, были подвергнуты оценке безопасности с помощью МТТ-анализа против нормальных фибробластов человека, а затем оценивали их потенциальную противораковую активность против рака толстой кишки (Caco-2) и молочной железы (MDA-MB 231). Относительно длинные основания бис-Манниха были безопаснее и сильнее, чем 5-фторурацил, с субмикромольной IC50 и имели многообещающую селективность к скринированным линиям раковых клеток, а не к нормальным клеткам. Оба соединения активируются p53 (в 2–5,6 раза) и подавляли экспрессию циклина D (в 0,8–0,2 раза) в исследованных видах рака, и, таким образом, индуцированный апоптоз одного из этих соединений превосходил другой с точки зрения цитотоксической активности, индукции p53 и подавления циклина D.

Механически оба были эффективными ингибиторами ММП-2/9 с эффективностью, сравнимой с эталонным прототипом ингибитора ММП на основе гидроксамата NNGH при их противоопухолевых концентрациях IC50 первого соединения (IC50 = 0,143 мкМ) был в 4 раза более активным, чем NNGH против ММП-9 с многообещающей селективностью (в 3,27 раза) по сравнению с ММП-2, тогда как для второго соединения была сравнима с NNGH.

Таким образом, можно заключить, что исследования в области изучения противоопухолевых свойств аминотоксипроизводных органических соединений продолжают интенсивно развиваться и количество публикаций, посвященных этим исследованиям продолжает непрерывно расти.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Robles-Fernandez I., Serrano F., Alvarez P., Ortiz R. Antitumor properties of natural compounds and related molecules // *Antitumor properties of natural compounds and related molecules // Recent Pat. Anticancer Drug Discovery*. 2013. Vol. 8, N 3. pp. 203-215.
2. Pape V., May N., Gal G., Ozgun D. Impact of copper and iron binding properties on the anticancer activity of 8-hydroxyquinoline derived Mannich bases // *Dalton Trans*. 2018. Vol. 47, N 4. pp. 17045-17052.
3. Isgor M., Kucukgul A., Karaman M., Ozgun D. In vitro and in silico cytotoxicity evaluation of some isatin Mannich bases on human melanoma cells // *Journal of Applied Biological Science*. 2022. Vol. 16, N 1. pp. 102-114.
4. Nadysev G., Tikhomirov A., Lin M., Dezhenkova L. Aminomethylation of heliomycin: Preparation and anticancer characterization of the first series of semi-synthetic derivatives // *Eur. Journal of Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 143, N 1. pp. 1553-1562.

5. Chen Y, Shelley L., Cass L., Kutty K. Synthesis, biological evaluation and structure–activity relationship studies of isoflavene based Mannich bases with potent anti-cancer activity // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2015. Vol. 25, N 22. pp. 5377-5383.
6. Hatamleh A., Farraj D., Al-Saif S., Chidambaram S-K. Synthesis, Cytotoxic Analysis, and Molecular Docking Studies of Tetrazole Derivatives via N-Mannich Base Condensation as Potential Antimicrobials // *Drug. Des. Devel. Ther.* 2020. Vol. 14, N 23. pp. 4477-4492.
7. Ferraz R., Vieira E., Rodrigues D., Wegermann C. Anticancer Compounds Based on Isatin-Derivatives: Strategies to Ameliorate Selectivity and Efficiency // *Front. Mol. Biosci.* 2020. Vol. 7, N 2. pp. 627272-627284.
8. Ahmad A., Mahal K., Padhye S., Sarkar F. New ferrocene modified lawsone Mannich bases with anti-proliferative activity against tumor cells // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2017. Vol. 21, N 1. pp. 105-110.
9. Tugrak M., Gul H., Sakagami H., Mete E. Synthesis and anticancer properties of mono Mannich bases containing vanillin moiety // *Medicinal Chemistry Research*. 2017. Vol. 26, N 7. pp. 1528-1534.
10. Kessenbrock K., Plaks V., Werb Z. Matrix Metalloproteinases: Regulators of the Tumor Microenvironment // *Cell*. 2010. Vol. 141, N.1. pp. 52-67.

REFERENCES

1. Robles-Fernandez I., Serrano F., Alvarez P., Ortiz R. Antitumor properties of natural compounds and related molecules // *Antitumor properties of natural compounds and related molecules // Recent Pat. Anticancer Drug Discovery*. 2013. Vol. 8, N 3. pp. 203-215.
2. Pape V., May N., Gal G., Ozgun D. Impact of copper and iron binding properties on the anticancer activity of 8-hydroxyquinoline derived Mannich bases // *Dalton Trans.* 2018. Vol. 47, N 4. pp. 17045-17052.
3. Isgor M., Kucukgul A., Karaman M., Ozgun D. In vitro and in silico cytotoxicity evaluation of some isatin Mannich bases on human melanoma cells // *Journal of Applied Biological Science*. 2022. Vol. 16, N 1. pp. 102-114.
4. Nadysev G., Tikhomirov A., Lin M., Dezhenkova L. Aminomethylation of heliomycin: Preparation and anticancer characterization of the first series of semi-synthetic derivatives // *Eur. Journal of Medicinal Chemistry*. 2018. Vol. 143, N 1. pp. 1553-1562.
5. Chen Y, Shelley L., Cass L., Kutty K.. Synthesis, biological evaluation and structure–activity relationship studies of isoflavene based Mannich bases with potent anti-cancer activity // *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*. 2015. Vol. 25, N 22. pp. 5377-5383.
6. Hatamleh A., Farraj D., Al-Saif S., Chidambaram S-K. Synthesis, Cytotoxic Analysis, and Molecular Docking Studies of Tetrazole Derivatives via N-Mannich Base Condensation as Potential Antimicrobials // *Drug. Des. Devel. Ther.* 2020. Vol. 14, N 23. pp. 4477-4492.
7. Ferraz R., Vieira E., Rodrigues D., Wegermann C. Anticancer Compounds Based on Isatin-Derivatives: Strategies to Ameliorate Selectivity and Efficiency // *Front. Mol. Biosci.* 2020. Vol. 7, N 2. pp. 627272-627284.
8. Ahmad A., Mahal K., Padhye S., Sarkar F. New ferrocene modified lawsone Mannich bases with anti-proliferative activity against tumor cells // *Journal of Saudi Chemical Society*. 2017. Vol. 21, N 1. pp. 105-110.
9. Tugrak M., Gul H., Sakagami H., Mete E. Synthesis and anticancer properties of mono Mannich bases containing vanillin moiety // *Medicinal Chemistry Research*. 2017. Vol. 26, N 7. pp. 1528-1534.
10. Kessenbrock K., Plaks V., Werb Z. Matrix Metalloproteinases: Regulators of the Tumor Microenvironment // *Cell*. 2010. Vol. 141, N1. pp. 52-67.

Информация об авторах

К.М. Эфендиева – старший научный сотрудник лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Азербайджан;

В.Г. Бабаева – старший научный сотрудник лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» Института нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана;

Э.Г. Мамедбейли – доктор химических наук, зав. лабораторией «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана.

Information about authors

K.M. Efendiyeva – senior researcher laboratory “Study of antimicrobial properties and biodamage” of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan;

V.H. Babayeva – senior researcher of laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan;

E.H. Mammadbayli – doctor of chemical sciences, head of laboratory «Study of antimicrobial properties and biodamages» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan.

УДК 004.8

Алиса Расиховна Айдагулова

Уфимский юридический институт МВД России, Уфа, Россия, alisaras@ya.ru

ОСОБЕННОСТИ ТЕКСТОВ, СГЕНЕРИРОВАННЫХ ИСКУССТВЕННЫМ ИНТЕЛЛЕКТОМ

Аннотация. В статье рассмотрена проблема выявления сгенерированных текстов в документах, являющихся результатами учебной и научной деятельности. Обозначены особенности текстов, сгенерированных нейросетью ChatGPT.

Ключевые слова: искусственный интеллект, нейросеть, ChatGPT, сгенерированный текст, антиплагиат

Alisa R. Aidagulova

Ufa Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia, Ufa, alisaras@ya.ru

FEATURES OF TEXTS GENERATED BY ARTIFICIAL INTELLIGENCE

Abstract. The article considers the problem of identifying generated texts in documents that are the results of educational and scientific activities. The features of the texts generated by the ChatGPT neural network are indicated.

Keywords: artificial intelligence, neural network, ChatGPT, generated text, anti-plagiarism

В условиях глобальной информатизации основным источником информации становятся ресурсы сети интернет. При этом широкое распространение получают технологии, позволяющие без использования поисковых веб-служб создать готовый научный продукт. В этой связи в студенческих работах зачастую встречаются тексты, сгенерированные искусственным интеллектом. При проверке сгенерированных текстов на наличие заимствований процент оригинальности может достигать 98-100%, что не позволяет выявить долю текста документа, выполненного автором самостоятельно. В этой связи, соответствующего внимания педагогов требует проблема выявления сгенерированных текстов в документах, являющихся результатами учебной и научной деятельности.

Этому, безусловно, способствуют исследования в области искусственного интеллекта. Так, например, выявлению различий естественных и сгенерированных нейронной сетью текстов посвящены исследования Р.Е. Тельпова, С.В. Ларциной. Возможности и проблемы использование чат-бота «chatgpt» при написании научных работ рассматриваются в трудах В.В. Николаева, М.Е. Рахконен.

В контексте данной статьи научный интерес представляет понятие «искусственный интеллект». Под искусственным интеллектом следует понимать «способность технической системы имитировать когнитивные функции человека (включая самообучение и поиск решений без заранее заданного алгоритма) и получать при выполнении конкретных практически значимых задач обработки данных результаты, сопоставимые, как минимум, с результатами интеллектуальной деятельности человека» [1]. Искусственный интеллект может быть реализован в виде программного обеспечения для выполнения задач, которые требуют человеческого интеллекта. Например, в практике органов внутренних дел используются интеллектуальные системы распознавания автомобильных номеров, анализа траекторий движения и обнаружения оставленных предметов, фиксации нарушений правил дорожного движения и др. Нейросеть следует рассматривать как конкретную технологию искусственного интеллекта.

Нейросеть позволяет заменить слова и фразы в тексте на их синонимы, сохраняя при этом структуру и основной смысл исходного материала; выполнить переформулирование текста, сохранив основную идею первоисточника.

С научной точки зрения интерес представляет технология GPT (от англ. Generative Pre-trained Transformer «генеративный предварительно обученный трансформер»), которая генерирует текст. На основе данной технологии сегодня работают такие нейросети как YandexGPT и Google Bard. Особую популярность приобретает чат-бот ChatGPT с генеративным искусственным интеллектом, способный работать в диалоговом режиме. В отличие от поисковых систем сети интернет чат-бот выдает готовый ответ, который не требует дополнительных временных затрат на поиск, анализ и обработку информации. Для работы с чатом пользователю не требуется специальных знаний, достаточно задать тему или начало текста, и нейросеть предложит готовый материал.

Как известно, при проверке в системе «Антиплагиат» сгенерированные тексты имеют высокий процент (98-100%) оригинальности. Это обусловлено отсутствием первоисточника сгенерированного текста. Тревожным обстоятельством является то, что пользователь чата «получает готовый продукт и присуждает готовому тексту свое авторство, отчуждая при этом собственное творчество, а значит – и личную ответственность» [2, с. 80]. В этой связи требуют проработки вопросы защиты авторских прав на тексты, сгенерированные искусственным интеллектом.

Анализ сгенерированных нейросетью ChatGPT текстов позволил выявить следующие их особенности:

- повторы словосочетаний и слов;
- повторение одной и той же мысли в разных предложениях;
- отсутствие связи сгенерированного фрагмента с остальным текстом;
- поверхностные примеры;
- искажение фактов, наличие недостоверной информации;
- отсутствие цитат.

Тельпов Р.Е., Ларцина С.В., исследуя типовые различия естественных и сгенерированных текстов, отмечают, что в сгенерированных текстах слова, включённые в заголовок, встречаются по тексту значительно чаще, чем в естественных текстах [4]. Сгенерированный текст не раскрывает вопрос в полной мере, включает общую информацию, имеет более простую структуру и поверхностные примеры.

Интерес представляет исследование И.А. Туркулец, в котором автор анализирует композиционные особенности текстов, сгенерированных ChatGPT [5]. Автор обращает внимание, что сгенерированный текст включает нумерованный список, конструкция которого имеет вид «Название. Развернутое определение» [5]. Предшествует списку абзац с вводной информацией, подытоживает список короткое резюме.

Важно понимать, что сгенерированный текст не содержит научной новизны, не имеет теоретической и практической значимости. Нелишне отметить, что тексты могут содержать недостоверные факты и литературные источники.

Между тем, существуют различные методы выявления сгенерированного текста [3]: анализ статистических характеристик текста (частота встречаемости слов, длина предложений, распределение слов в предложении), использование алгоритма машинного обучения, анализ структуры текста.

Детектирование сгенерированных текстов является вспомогательным инструментом анализа научных работ. Документ, в котором были обнаружены признаки сгенерированного текста, отмечается в системе «Антиплагиат» как подозрительный документ. В таких случаях необходимо ознакомиться с отчетом о проверке и проанализировать подозрительные фрагменты текста. Следует проверить нет ли в тексте повторяющихся слов и словосочетаний, проверить связан ли по смыслу подозрительный фрагмент с остальным текстом, проверить достоверность фактов и литературных источников.

В заключение следует отметить, что в период широкого распространения технологий искусственного интеллекта современному педагогу необходимо критически мыслить, знать особенности текстов, сгенерированных нейросетью, и уметь выявлять их в научных работах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ Р 59276-2020. Национальный стандарт Российской Федерации «Системы искусственного интеллекта. Способы обеспечения доверия. Общие положения». М., 2021 г.
2. Николаев В.В., Рахконен М.Е. Применение различных инструментов и использование чат-бота «chatgpt» при написании научных работ, проверяемых в программе «Антиплагиат» // Профессиональное юридическое образование и наука. 2023. № 1(9). С. 78-81.
3. Прохоров А.И., Асадчая К.В. Инструментальные средства определения текста, сгенерированного при помощи нейросети // Научный вектор: сборник научных трудов / под научной редакцией Е.Н. Макаренко. Том 9. Ростов-на-Дону: Ростовский государственный экономический университет «РИНХ», 2023. С. 250-253.
4. Тельпов Р.Е., Ларцина С.В. Типовые различия естественных и сгенерированных нейронной сетью текстов в квантитативном аспекте // Научный диалог. 2023. Т.12. № 7. С. 47-65.
5. Туркулец И.А. Композиционные особенности текстов, сгенерированных chatgpt, как маркер несамостоятельности выполнения работ студентами // Правовая реальность в условиях цифровизации общества: материалы Всероссийской научно-практической конференции (г. Хабаровск, 9-11 ноября 2023 г.). Хабаровск: Дальневосточный государственный университет путей сообщения, 2023. С. 59-68.

REFERENCES

1. GOST R 59276-2020. Nacional'ny`j standart Rossijskoj Federacii «Sistemy` iskusstvennogo intellekta. Sposoby` obespecheniya doveriya. Obshhie polozheniya». M., 2021 g.
2. Nikolaev V.V., Raxkonen M.E. Primenenie razlichny`x instrumentov i ispol`zovanie chat-bota «chatgpt» pri napisanii nauchny`x работ, proveryaemy`x v programme «Antiplagiat» // Professional`noe yuridicheskoe obrazovanie i nauka. 2023. № 1(9). S. 78-81.
3. Proxorov A.I., Asadchaya K.V. Instrumental`ny`e sredstva opredeleniya teksta, sgenerirovannogo pri pomoshhi nejroseti // Nauchny`j vektor: sbornik nauchny`x trudov / pod nauchnoj redakciej E.N. Makarenko. Tom 9. Rostov-na-Donu: Rostovskij gosudarstvenny`j e`konomicheskij universitet «RINX», 2023. S. 250-253.
4. Tel`pov R.E., Larcina S.V. Tipovy`e razlichiya estestvenny`x i sgenerirovanny`x nejronnoj set`yu tekstov v kvantitativnom aspekte // Nauchny`j dialog. 2023. T.12. № 7. S. 47-65.
5. Turkulecz I.A. Kompozicionny`e osobennosti tekstov, sgenerirovanny`x chatgpt, kak marker nesamostoyatel`nosti vy`polneniya работ studentami // Pravovaya real`nost` v usloviyah cifrovizacii obshhestva: materialy` Vserossijskoj nauchno-prakticheskoy konferencii (g. Xabarovsk, 9-11 noyabrya 2023 g.). Xabarovsk: Dal`nevostochny`j gosudarstvenny`j universitet putej soobshheniya, 2023. S. 59-68.

Информация об авторе

А.Р. Айдагулова – кандидат педагогических наук, доцент кафедры управления в органах внутренних дел Уфимского юридического института МВД России.

Information about the author

A.R. Aidagulova – Candidate of Pedagogical Sciences, Associate Professor of the Department of Management in the Internal Affairs Bodies of the Ufa Law Institute of the Ministry of Internal Affairs of Russia.

Адель Руслановна Ариткулова¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²
^{1,2}Башкирский государственный педагогический университет им.М. Акмуллы, Уфа, Россия

¹2385319@mail.ru

²davletshinasm@mail.ru

Автор, ответственный за переписку: Адель Руслановна Ариткулова, 2385319@mail.ru

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЗВИЩ КОШАЧЬИХ В СОВРЕМЕННОМ ФРАНЦУЗСКОМ ЯЗЫКЕ

Аннотация. Данная статья описывает уникальные аспекты процесса формирования прозвищ кошачьих в современном французском языке. Кроме того, упоминание о французских владельцах кошек указывает на то, что культура и традиции могут оказывать влияние на отношение к домашним животным. Безусловно, в статье также рассматривается, как французы относятся к своим питомцам и какие особенности в уходе за ними у них существуют. Интересно, что такая статья может дать понимание о том, каким образом домашние животные, в данном случае кошки, влияют на поведение и восприятие своих хозяев в различных культурах.

Ключевые слова: ономастика, зоонимика, фелинонимы, прозвища

Adel R. Aritkulova¹, Svetlana M. Davletshina²

^{1,2}Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia

¹2385319@mail.ru

²davletshinasm@mail.ru

Corresponding author: Adel R. Aritkulova, 2385319@mail.ru

FEATURES OF THE FORMATION OF CAT NICKNAMES IN MODERN FRENCH

Abstract. This article describes the unique aspects of the process of forming cat nicknames in modern French. In addition, the mention of French cat owners indicates that culture and traditions can influence the attitude towards pets. Of course, the article also examines how the French treat their pets and what features they have in caring for them. Interestingly, such an article can give an understanding of how pets, in this case cats, influence the behavior and perception of their owners in different cultures.

Keywords: onomastics, zoonymics, felineonyms, nicknames

Животные всегда являлись постоянными спутниками человека. Необходимость давать им имена возникает, когда эти существа играют особую роль в нашей жизни. Это могут быть домашние питомцы такие, как кошки, собаки, коровы, морские свинки, лошади. Названия животным также присваиваются, когда они участвуют в производственных отношениях с людьми, например, животные в цирке или зоопарке, собаки в кинологической службе и т. д. В этом случае можно говорить о том, что их имена попадают в пространство ономастики, которое является «суммой всех имен, существующих в языке данного народа для наименования реальных, гипотетических и фантастических объектов».

Ономастика – лингвистическая наука, занимающаяся именами собственными. Она изучает все собственные имена, их происхождение и эволюцию в результате долгого использования [5]. Ономастика зоонимики – ветка этой науки, которая изучает имена животных (названия и клички). Зоонимика – относительно молодая наука, возникшая в 1960-

х годах. В настоящее время она исследует клички для собак (кинони́мы), кошек (фелинони́мы), лошадей (иппони́мы) и так далее.

Ономастика, наука, изучающая имена и названия, а также их значения и происхождение, может дать нам много интересных и неожиданных открытий. Разнообразие имен и прозвищ у кошек – таинственное и удивительное явление, которое привлекает внимание не только любителей этих прекрасных созданий, но и исследователей ономастики.

Прозвища кошек, хотя и могут показаться произвольными и случайными, на самом деле могут иметь глубокий смысл и подчеркивать уникальные черты характера, поведения или внешности каждой отдельной особи. Они являются своеобразной формой языка, используемой кошачьими сообществами для идентификации и обозначения индивидуальности. Благодаря этим прозвищам, кошки не только смогли выработать свойственную им социальную структуру, но и стали ближе и понятнее для людей, с которыми они живут в тесном контакте. Ономастика при изучении прозвищ кошек также обращает внимание на культурные и исторические контексты, которые могут повлиять на выбор имен. В разных культурах и эпохах существовали определенные обычаи и традиции, связанные с именованием кошек.

Ономастика кошачьих прозвищ вносит своеобразный вклад в наше понимание этих удивительных животных и их взаимодействие с людьми и окружающим миром. Она дает нам возможность увидеть кошек не только как прекрасных созданий, но и как уникальных личностей с собственными именами, которые могут раскрывать их индивидуальность и характер. Ономастика помогает нам лучше понять и оценить связь между людьми и кошками, осознать, что прозвища становятся своеобразным мостом между разными мирами.

Множество факторов влияют на выбор имени для домашнего питомца. Одним из основных факторов являются традиции и правила называния животных в данном языке. Культурный фон владельцев также влияет на выбор имени – их интересы и увлечения. Роль и ограничения, накладываемые правилами называния породистых животных, также важны. Персональный опыт владельцев, их фантазия, воображение и даже удобоваримость звука слова – все это тоже играет свою роль. Иногда очень сложно объяснить, почему домашний питомец получил именно такое имя, которое кажется совершенно немотивированным и нелогичным. По мнению исследователей зоонимики, зоолексика открывает глубины человеческого сознания, древние верования и эталоны, существующие в конкретном обществе, с помощью противоречивых и нелогичных характеристик образов животных.

В современном французском языке особенности образования прозвищ кошачьих привлекают внимание исследователей и любителей языка со всего мира. Прозвища кошачьих являются неотъемлемой частью французского языка и играют важную роль в его культуре. Они придают каждому кошачьему виду уникальность и самобытность. Одной из особенностей образования прозвищ кошачьих является использование прилагательных, которые подчеркивают особенности их поведения, характера и внешности. Такие прилагательные, как *gracieux*, *agile* и *soigné*, помогают описать изящность и элегантность кошачьих видов [3].

Кроме того, использование метафор и аллегорий является еще одним аспектом образования прозвищ кошачьих во французском языке. Например, выражение *petit tigre* используется для описания молодого дикого котенка, пока он не становится полноценной взрослой особью. Такие метафоры придают каждому виду кошачьих особый шарм и уникальность.

Неотъемлемой частью образования прозвищ кошачьих во французском языке является также использование звукоподражательных слов для передачи их характерных звуков и голосовых проявлений. Например, прозвище *Murch* передает действие мурлыкания, которое стало символом умиротворения и комфорта, свойственного кошкам [2].

Еще одной важной особенностью образования прозвищ кошачьих в современном французском языке является использование суффиксов и окончаний, позволяющих изменять форму и значение слова [1].

В целом, образование прозвищ кошачьих в современном французском языке представляет собой сложную систему, которая включает в себя использование прилагательных, метафор и аллегорий, звукоподражательных слов, суффиксов и окончаний. Вместе эти особенности создают богатый и разнообразный лексический арсенал, отображающий многогранность и уникальность мира кошачьих видов в современной французской культуре.

При исследовании прозвищ для кошек было выявлено, что некоторые из них заимствованы из различных европейских языков. Например, французского *Amèle*, английского *Jane*, греческого *Irina* и латинского *Marina*. Также было обнаружено три имени, взятых из японского языка *Kimiko*, два из санскрита *Irika*, *Jayanti* и четыре из тюркского и арабского *Inaya*, *Kayra*. Происхождение одного имени, *Keeba*, не удалось установить точно [3].

Помимо этого, в выборке также присутствуют прозвища, взятые из европейских языков, включая германские *Norbert*, французские *Benoît*, валлийские *Marwin* и английские *Marlay*. Было выявлено три мусульманских имени *Rayan*, *Riwan* и четыре африканских имени *Jabu* [3].

Эксперты также заметили, что в восьми случаях сложно определить этимологию имен *Nayan*, *Riley*. Четыре клички представляют собой обычные фамилии: *Lloyd*, *Tancredo*. Кличка *Kim* может быть как фамилией, так и именем. Было выявлено три женских имени-бленда по структуре словообразования: *Marilou – Maria* и *Louisa*, *Léanne/Leana – Leigh* и *Anna*). При формировании кличек для кошек также используется суффиксация. Установлено использование уменьшительно-ласкательных суффиксов *-y*: *Kimmy*, *Johnny*, *-ye/ie*: *Katye*, *-ette*: *Nonette*, *-a*: *Lizza*, *Mika* [3].

Важно отметить, что подгруппа множественных антропонимов является самой многочисленной в выборке, что соответствует наблюдениям исследователей в отношении кличек для кошек в русском языке.

Самым популярным вариантом именования кошек является использование обычных человеческих имен, что понятно и удобно для их владельцев. Часто имена для кошек выбираются по именам героев фильмов и мультфильмов, особенно из саги «Звездные войны» и мультфильма «Король лев» (*Solo*, *Jabba*, *Timon*, *Simba*). Также популярны имена, взятые из мифологии и Библии: *Nyx*, *Thor*, *Isais*, *Judas*. Некоторые клички посвящаются литературным персонажам: *Sherlock*, *Pinocchi*. Были отмечены случаи, когда выбираются имена персонажей видеоигр (*Gerka*, *Irilla*) и аниме (*Pokémon*, *Jojo*).

Также были выявлены случаи, когда клички использовались в переносном смысле: например, кошка с именем *Nyx*, которое является именем древнегреческой богини ночи, имела темную шерсть. Крупного, плотного кота назвали *Jabba*, в честь персонажа-инопланетянина из «Звездных войн». Кот с именем *Tarzan*, который был очень ловким, как и персонаж, выросший в джунглях, ассоциируется со своим именем. Имена *Poirot* и *Sherlock* были выбраны из-за огромного любопытства связанных с ними кошек. Имя *Tchoupi* взято из одноименного мультфильма про пингвиненка, так как окрас этих животных также черно-белый [4].

Встречаются даже имена кошек, которые имеют форму топонимов. Топонимы – это собственные имена, которые обозначают географические объекты. Придумывая такое имя для своей кошки, владелец, возможно, руководствовался своей любовью к своей исторической родине – стране (*India*, *Gabon*), городу (*Kazan*, *Mabrouka*), штату (*Texas*, *Nebraska*), народу (*Inca*), деревне (*Gelta*). Остальные топонимы обозначают водоем (*Tiber*), городской район (*Soho*), полуостров (*Siam*), горный хребет (*Hangai*), японскую провинцию (*Kinai*) или природную зону (*Taiga*). Топоним, использованный в кличке, несомненно, подчеркивает важность этого места для владельца кошки [3].

Иногда встречаются имена, принадлежащие реальным людям, в современных французских кличках для кошек. Во Франции хозяева называют своих котов фамилиями знаменитых футболистов (*Ribéri*, *Platini*) и артистов (*Gabin*, *Keaton*, что звучит как слово

«kitten»). Также встречаются имена музыкантов (*Jay-z, Marley*) и представителей древней истории (*Néfertiti, Nabuco*). Французы дают своим кошкам имена художников (*Rembrandt*), поэтов (*Rimbaud*), спортсменов (*Tayson*), блогеров (*Jady*) [3].

Проведя исследование, мы пришли к выводу, что именно мир человека, будь то реальный или вымышленный, является главным источником вдохновения при подборе прозвища для кота или кошки. Антропонимы, то есть имена и фамилии реальных людей или вымышленных персонажей, оказались самыми популярными прозвищами и занимают три из четырех верхних позиций в списке наиболее часто используемых кличек. Также очень популярны прозвища-топонимы, часто используются названия стран для названия кошек. Остальные категории, на которые обращаются владельцы питомцев, охватывают самые разнообразные понятия – от искусства до небесных светил. Во многих группах можно найти примеры метафорического и метонимического использования кличек.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Вежбицкая А. Личные имена и экспрессивное словообразование // Язык. Культура. Познание. М., 2019. С. 89–200.
2. Денисова Т.Т. Прозвище как вид антропонимов и их функционирование в современной речевой коммуникации: Автореф. дис. ... канд. филол. наук. Смоленск, 2010.
3. Литературная ономастика: традиционное и новое / Н.В. Васильева. Текст: непосредственный // Вопросы ономастики. 2019. №16(4). С. 241–251.
4. Подольская Н.В. Словарь русской ономастической терминологии. М., 2018.
5. Суперанская А.В. Общая теория имени собственного. М.: Наука, 1973. 366 с.

REFERENCES

1. Vezhbiczskaya A. Lichny`e imena i e`kspressivnoe slovoobrazovanie // Yazy`k. Kul`tura. Poznanie. M., 2019. S. 89–200.
2. Denisova T.T. Prozvishhe kak vid antroponimov i ix funkcionirovanie v sovremennoj rechevoj kommunikacii: Avtoref. dis. ... kand. filol. nauk. Smolensk, 2010.
3. Literaturnaya onomastika: tradicionnoe i novoe / N.V. Vasil`eva. Tekst: neposredstvenny`j // Voprosy` onomastiki. 2019. №16(4). С. 241–251.
4. Podol`skaya N.V. Slovar` russkoj onomasticheskoj terminologii. M., 2018.
5. Superanskaya A.V. Obshhaya teoriya imeni sobstvennogo. M.: Nauka, 1973. 366 s.

Информация об авторах

А.Р. Ариткулова – студент;

С.М. Давлетшина – кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

A.R. Aritkulova – student;

S.M. Davletshina – Candidate of Philological Sciences, Associate Professor.

Роман Евгеньевич Брагин¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²
*Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа,
Россия*

¹*red_roma_rose@mail.ru*

²*davletshinasm@mail.ru*

*Автор, ответственный за переписку: Роман Евгеньевич Брагин,
red_roma_rose@mail.ru*

ЛИНГВОСТИЛИСТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОРАТОРСКОЙ РЕЧИ В СОВРЕМЕННОМ ФРАНЦУЗСКОМ ЯЗЫКЕ

Аннотация. Умение выступать публично – полезный навык, который можно освоить и тем самым добиваться желаемых результатов, воздействуя на публику словом. В данной статье анализируются лексические, грамматические и стилистические особенности ораторской речи французского президента Эммануэля Макрона.

Ключевые слова: ораторская речь, эпитет, сравнение, лингвостилистические особенности, телескопия, повторы

Roman E. Bragin¹, Svetlana M. Davletshina²

Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia

¹*red_roma_rose@mail.ru*

²*davletshinasm@mail.ru*

*Corresponding author: Roman E. Bragin,
red_roma_rose@mail.ru*

LINGUISTIC AND STYLISTIC FEATURES OF ORATORICAL SPEECH IN MODERN FRENCH

Abstract. The ability to speak in public is a useful skill that can be mastered and thus achieve the desired results by influencing the audience with words. This article analyzes lexical, grammatical and stylistic features of the oratorical speech of the French president Emmanuel Macron.

Keywords: oratorical speech, epithet, comparison, linguistic and stylistic peculiarities, telescopey, repetitions

Отличительной особенностью системы образовательной зарубежных стран является изучение риторики в качестве одного из обязательных предметов практически во всех учебных программах. Связано это с тем, что в наше время жизненный успех, саморазвитие и карьерный рост невозможны без грамотной и правильной речи. Важно уметь убедительно и красиво приводить доводы в пользу своей точки зрения.

Одним из важных навыков, который помогает человеку лаконично, четко и ясно доносить свои мысли до аудитории является ораторское искусство. Настоящий оратор способен привлечь и удерживать внимание аудитории, вдохновлять публику и вести её за собой как в прямом, так и в переносном смысле.

В данной статье мы рассмотрим лингвостилистические особенности ораторской речи на примере выступлений французского президента Эммануэля Макрона.

Президент Франции – видный лидер, очень яркая и очень значимая личность в мировой политике с выдающимися ораторскими качествами. Уже в начале своей политической карьеры он умел находить правильные слова, затрагивавшие избирателей до глубины души, отражавшие их чаяния и надежды. Еще одной характерной особенностью

речи президента Французской республики является ее эмоциональность и выразительность, оказывающие на аудиторию воодушевляющее воздействие, наполняющие слушателей оптимизмом и надеждой.

Что касается синтаксических характеристик политической речи французского лидера, то исследователи обращают внимание на обилие сложных предложений в его речи, вместо красивых простых предложений, понятных большинству. Тем самым оратор подчеркивает уровень своей образованности, убеждает слушателей в своей компетентности. Исследователи отмечают, что это также указывает на то, что президент считает своих оппонентов и слушателей равными себе по интеллектуальному уровню.

Со стилистической точки зрения, особенностью речи главы Пятой республики является использование ярких эпитетов, которые иногда способны вызвать у аудитории замешательство. В качестве примера можно привести его своеобразное слово «*croquignolesque*». Если переводить его буквально, то слово имеет значение «хрустящий», но в данном контексте – «невероятный». «...*est croquignolesque dans le monde où nous vivons...*» [2], «...**невероятно** в нашем мире то...».

Также в качестве примеров использования лексем и понятий можно привести слово «*idiosyncrasie*», что переводится как «повышенная чувствительность», «личная особенность» и «отличительная черта характера» в философии и психологии [4], или лексему «*disruption*», означающую «разрыв», «дезинтеграция».

Преимущественно ярким и необычным лексическим средством в ораторском дискурсе главы Франции являются термины, созданные на основе телескопии: *Merkozy* – Меркози – прозвище, данное европейскими политиками франко-немецкому тандему Меркель-Саркози. Образование произошло путем апокопы и афезы фамилий двух президентов европейских государств *Merk(el) – (Sar)kozy*. Таким же способом образована единица *Mariniste (Marine Le Pen+ activiste)* – сторонник Марин Ле Пен. Имя прилагательное, которое, после менее удачных и известных *lepéniste, lepénisation*, очень быстро проникло на политическую арену.

Французские авторы отмечают нестандартное мышление лидера Франции, и как часто он использует слова, которые вышли из употребления.

Лексические повторы также обладают мощным воздействующим эффектом, которые усиливают выразительность речи политика и акцентируют внимание аудитории на ключевых понятиях. Недавно глава Франции, в своей инаугурационной речи многократно произносит слово *responsabilité*, подчеркивая, что теперь он несет ответственность за будущее страны. «*La responsabilité qu'ils m'ont confiée est un honneur...*» [3]. «Ответственность, которую они возложили на меня - большая честь...»

Изучая особенности ораторского искусства этого человека, можно выделить еще одну интересную особенность – это точные и необычные сравнения, которую многие пытались критиковать. Например, 20 декабря 2022 года во время чемпионата мира по футболу он сравнил президента Республики с главным тренером по футболу «*Il y a deux métiers, deux fonctions très difficiles, c'est président de la République et sélectionneur de l'équipe de France de foot*», *car « il y a 60 millions de Français qui pensent qu'ils feraient mieux le travail que celui qui a la fonction »* [6] «Есть две очень трудные работы, две очень трудные должности – президента республики и тренера французской футбольной команды», потому что «есть 60 миллионов французов, которые считают, что они справились бы с этой работой лучше, чем тот, кто ее выполняет». В этом сравнении он сумел передать еще и иронию.

Когда проходили теледебаты, в ответ на предложенные одним из членов партии *Front National* меры борьбы с терроризмом президент использовал такой фразеологизм, как «*la poudre de Perlimpinpin*», что переводится как «неэффективное средство, мертвому припарки (разг.)»: «*Ce que vous proposez, comme d'habitude, c'est de la poudre de Perlimpinpin*», «То, что Вы предлагаете, абсолютно бессмысленно, это как «мертвому припарки».

Как упоминалось выше, в речах французского вождя эпитеты служат для повышения экспрессивности: «*Le sentiment profond, organique, millénaire, qui a toujours porté notre peuple,*

l'engagement pour la patrie, l'énergie pour l'intérêt collectif... "[1] – «Глубокое, органичное, вековое чувство, характерное для нашего народа – преданность Родине...».

В своих выступлениях французский лидер нередко обращается к использованию разнообразных экспрессивно-выразительных средств, а также цитат, например, «*Ce rêve, c'est celui d'une unité voulue, d'une concorde conquise sur les différences et d'une vaste communauté marchant dans la même direction, celle d'une Europe, chère Angela, cher Xavier, unie en son cœur battant que fut, dès cette époque, cette région*» [3]. «Это мечта о продуманном единстве, о согласии, победившем разногласия, о широком сообществе, идущем в одном направлении, о Европе, дорогая Анжела, дорогой Ксавьер, объединенной в одном сердце, которым с того времени был этот регион».

Суммируя все вышесказанные слова, мы можем увидеть, как формируется новый стиль французского президента, который сильно отличает его от предшественников. Ключевые особенности формирования нового образа главы государства является интеллектуализм, экспрессивность, нестандартное мышление, необыкновенные эпитеты. Эти особенности говорят о высоком уровне знаний и динамизме лидера Франции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bilan Macron – Les trois langages du Président [Электронный ресурс] / Paris URL: https://www.lesechos.fr/21/04/2018/lesechos.fr/0301526041916_bilan-macron---les-trois-langages-du-president.htm. (дата обращения 23.11.23).
2. D'où vient le «croquignolesque» d'Emmanuel Macron? [Электронный ресурс] / Paris. URL: <http://www.lefigaro.fr/langue-francaise/expressions-francaises-37003-20171016ARTFIG00139-d-o-vient-le-croquignolesque-d-emmanuel-macron>. (дата обращения: 28.11.23).
3. Discours du président de la République lors de la remise du Prix Charlemagne [Электронный ресурс] / Paris. URL: <https://en-marche.fr/articles/discours/discours-president-remise-prix-charlemagne>. (дата обращения: 26.11.23).
4. Parlez-vous le Macron? [Электронный ресурс] / Paris. URL: <http://www.leparisien.fr/politique/do-you-speak-macron-02-02-2018-7538088.php>. (дата обращения 24.11.23).
5. Premier tour de l'élection présidentielle [Электронный ресурс] / Paris <https://www.lorientlejour.com/article/1048074/macron-en-une-annee-nous-avons-change-le-visage-de-la-vie-politique-francaise.html>. (дата обращения 26.11.23).
6. Quest-France/coupe de monde [Электронный ресурс] / Paris <https://goo.su/P1mKKd>. (дата обращения 26.11.23).

REFERENCES

1. Bilan Macron – Les trois langages du Président [Electronic resource] / Paris URL: https://www.lesechos.fr/21/04/2018/lesechos.fr/0301526041916_bilan-macron---les-trois-langages-du-president.htm. (access date: 23.11.23).
2. D'où vient le «croquignolesque» d'Emmanuel Macron? [Electronic resource] / Paris. URL: <http://www.lefigaro.fr/langue-francaise/expressions-francaises-37003-20171016ARTFIG00139-d-o-vient-le-croquignolesque-d-emmanuel-macron>. (access date: 28.11.23).
3. Discours du président de la République lors de la remise du Prix Charlemagne [Electronic resource] / Paris. URL: <https://en-marche.fr/articles/discours/discours-president-remise-prix-charlemagne>. (access date: 26.11.23).
4. Parlez-vous le Macron? [Electronic resource] / Paris. URL: <http://www.leparisien.fr/politique/do-you-speak-macron-02-02-2018-7538088.php>. (access date: 24.11.23).
5. Premier tour de l'élection présidentielle [Electronic resource] / Paris <https://www.lorientlejour.com/article/1048074/macron-en-une-annee-nous-avons-change-le-visage-de-la-vie-politique-francaise.html>. (access date: 26.11.23).

6. Quest-France/coupe de monde [Electronic resource] / Paris <https://goo.su/P1mKKd>.
(access date: 26.11.23).

Информация об авторах

Р.Е. Брагин – студент;

С.М. Давлетшина – кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

R.E. Bragin – student;

S.M. Davletshina – Candidate of Philological Sciences, Associate Professor.

Светлана Мансафовна Давлетшина¹, Вероника Равиленна Зайнуллина²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*davletshinasm@mail.ru*

²*vera.zaynullina.02@bk.ru*

АНАЛИЗ СОКРАЩЕНИЙ В СОВРЕМЕННОМ МОЛОДЕЖНОМ ФРАНЦУЗСКОМ СЛЕНГЕ

Аннотация. В данной статье рассматриваются лингвостилистические особенности французских сленговых сокращений в текстовых сообщениях. Обращается внимание на широкое использование сокращений во французском языке. Подчеркивается влияние текстовых сообщений на развитие французского языка.

Ключевые слова: текстовые сообщения, французский язык, сленговые сокращения, коммуникация, лингвистические особенности, лексика, мобильные устройства, повседневная речь

Svetlana M. Davletshina¹, Veronika R. Zainullina²

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. M. Akmulla, Ufa, Russia*

¹*davletshinasm@mail.ru*

²*vera.zaynullina.02@bk.ru*

ANALYSING ABBREVIATIONS IN CONTEMPORARY YOUTH FRENCH SLANG

Abstract. This essay examines the linguistic and stylistic features of French slang abbreviations in text messages. Attention is drawn to the widespread use of abbreviations in French. The influence of text messages on the development of the French language is emphasized.

Keywords: text messages, French language, slang abbreviations, communication, abbreviations, features, lexicon, mobile devices, everyday speech

В настоящее время текстовые сообщения становятся неотъемлемой частью современной коммуникации, обеспечивая быстроту и удобство в общении, особенно в контексте мобильных устройств. Современный французский язык подвергается непрерывным трансформациям под воздействием технологических изменений. Следует отметить, что с развитием текстовых сообщений возник и новый лингвистический феномен – язык сокращений и сленга, который не только облегчает коммуникацию, но и функционирует как своеобразный языковой код, предоставляя молодежи средство выделения и выражения собственной идентичности, отражая современные тенденции и образ жизни нового поколения. Глубокое исследование французских сленговых сокращений предоставит возможность более полного понимания и эффективного использования этого лингвистического явления в контексте французского языка.

Сленговые сокращения в французском языке обладают определенными лингвистическими особенностями, которые придают французскому языку уникальный характер, выделяя среди прочих. Рассмотрим некоторые особенности:

Краткость и экономия выражения: одной из ключевых особенностей сленговых сокращений в французском языке является их краткость. Сокращение фраз до минимального количества символов, как, например, *stp* (*s'il te plaît*), *GHT* (*j'ai acheté*).

2. Замена букв и фонетическая игра: французский сленговый язык часто включает замены букв или фонетические игры. Это добавляет элемент творчества и индивидуальности в общение.

3. Интеграция цифр и символов: использование цифр и символов также характерно для сленговых сокращений. Это может включать числовые замены для фонетических аналогов, например, "2m1" вместо "demain" (завтра), "A12C4" вместо "à un de ces quatre", A+ (à plus tard) или символы, обозначающие смайлики или эмоциональные оттенки.

4. Идентификация с группой или сообществом: сокращения в сленге часто служат своеобразным языковым кодом, который узнаваем только внутри определенного сообщества. Это создает чувство принадлежности и идентификации с определенной группой, будь то подростки, студенты или представители определенной субкультуры.

5. Эмоциональная загруженность: сокращения в сленге несут в себе эмоциональную загруженность. Они могут выражать смех, удивление, радость или даже сарказм. Этот лингвистический аспект добавляет эмоциональную глубину и нюансы в общение. Например, "KC" (*fatigué*) "NRV", (*énervé*).

6. Влияние технологий и социокультурных трендов: следует отметить, что многие из сленговых сокращений связаны с использованием мобильных устройств и социокультурными тенденциями. Это отражает влияние современных технологий и изменение структуры общества.

Укорочение компонентов в французском языке представляет собой явление, когда части слова или фразы убираются, изменяя его оригинальную форму. Этот процесс может включать в себя афезу, апокопу, синкопу, а также дополнительные морфологические элементы, такие как суффиксация, префиксация и удваивание слогов. Выбор удаляемых звуков зависит от произношения, что делает это явление гибким и зависящим от контекста.

Первым и наиболее распространенным видом сокращений является афеза, при которой опускается первая буква слова. Этот прием позволяет сделать слово более компактным и экспрессивным. Примеры афезы, или опущения первой буквы слова, включают формы, такие, как *blème* (*problème*), *cipal* (*municipal*), *gnon* (*oignon*), что подчеркивает тенденцию к сокращению для удобства в повседневной коммуникации.

Апокопа, или опущение последнего слога, проявляется в словах, например, "*déco*" (*décoration*), "*ado*" (*adolescent*), "*géo*" (*géographie*), "*info*" (*information*), что демонстрирует стремление к краткости при передаче информации.

Синкопа, представленная опущением буквы или слога внутри слова, видна в выражениях типа "*j'm*" (*j'aime*), "*p'tit*" (*petit*), *cad* (*c'est-à-dire*), *slt* (*salut*), *bjr* (*bonjour*) что подчеркивает тенденцию к фонетической экономии.

Также встречаются случаи, когда афеза сочетается с ласкательными суффиксами и удваиванием слогов (*redoublement hypocoristique*), формируя слова, например, "*fi*" (*fillette*), "*fan*" (*fanfan*), что укладывается в общий контекст языковой эволюции.

Эти сокращения не ограничиваются лишь разговорной молодежной речью и применяются в технической документации и академических структурах.

Эти примеры демонстрируют, как текстовые сообщения вносят свои особенности в язык, подчеркивая потребность в быстрой и эффективной коммуникации. Такие изменения становятся частью языковой эволюции и отражают современные тенденции общения.

Более того, использование сленговых сокращений в текстовых сообщениях оказывает влияние на сам язык, способствуя появлению новых слов и изменению уже существующих. Эта динамика подчеркивает не только приспособляемость языка к современным технологическим средствам общения, но и его постоянное развитие под воздействием новых коммуникативных практик.

Исследование подтвердило, что французские сленговые сокращения в текстовых сообщениях являются важным аспектом коммуникации в современном обществе. Они позволяют людям быстро и удобно общаться, особенно при использовании мобильных устройств. Понимание лингвистических особенностей французских сленговых сокращений позволяет лучше понять и адаптироваться к современным коммуникационным тенденциям.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гак В.Г. Французский язык в современном мире // Иностр. языки в школе. – 2012. – №2.
2. Жаркова Т.И. О сленге французской молодёжи [текст] / Т.И. // Иностранные языки в школе. – 2015. – №1. – С.96-100.
3. Петрова Т.С., Понятин Э.Ю. Особенности речи французской молодёжи. – Иностр. Языки в школе. №2, 2016.
4. Dictionnaire de l'argot. – Paris: Larousse, 2015. – 764 p.
5. Barrere A., Leland Ch.G. A Dictionary of Slang, Jargon & Cant. Vol. 1-2. D.: Gale Research Company.

REFERENCES

1. Gak V.G. French language in the modern world // Foreign languages in school. – 2012. – №2.
2. Zharkova T.I. About the slang of French youth [text] / T.I. // Foreign languages at school. – 2015. – No1. – С.96-100.
3. Petrova T.S., Ponyatin E.Yu. Peculiarities of speech of the French youth. – Foreign languages in school. №2, 2016.
4. Dictionnaire de l'argot. – Paris: Larousse, 2015. – 764 p
5. Barrere A., Leland Ch.G. A Dictionary of Slang, Jargon & Cant. Vol. 1–2. D.: Gale Research Company.

Информация об авторах

С.М. Давлетшина – кандидат филологических наук, доцент.

В.Р. Зайнуллина – студент;

Information about the authors

V.R. Zainullina – student;

S.M. Davletshina – Candidate of Philological Sciences, Associate Professor.

Алина Раисовна Нафикова¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²

^{1,2} *Башкирский государственный педагогический университет им.М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹ *nafikova-0203@mail.ru*

² *davletshinasm@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Алина Раисовна Нафикова, nafikova-0203@mail.ru

АНАЛИЗ ФРАЗЕОЛОГИЗМОВ С КОМПОНЕНТОМ ФЛОРОНИМОМ ВО ФРАНЦУЗСКОМ ЯЗЫКЕ

Аннотация: В данном исследовании мы проанализировали фразеологизмы с компонентом флоронимом на материале французского языка. Выявлено, что термин «флороним» синонимично термину «фитоним». Было отмечено, что компонент “*pomme*”/ «яблоко» используется в первую очередь для описания характеристик человека; “*fleur*”/ «цветок» – для указания красоты, невинности. Их положительная и отрицательная коннотации идентичны во французском и русском языках. Компонент “*carrote*”/ «морковь» используется в различных сферах преимущественно с отрицательной коннотацией.

Ключевые слова: фразеологизм, флороним, фитоним, коннотация

Alina R. Nafikova¹, Svetlana M. Davletshina²

^{1,2} *Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹ *nafikova-0203@mail.ru*

² *davletshinasm@mail.ru*

Corresponding author: Alina R. Nafikova, nafikova-0203@mail.ru

ANALYSIS OF PHRASEOLOGICAL UNITS WITH THE COMPONENT FLORONYM IN THE FRENCH LANGUAGE

Abstract: In this study, we analyzed phraseological units with the component floronym on the material of the French language. It is revealed that the term "floronym" is synonymous with the term "phytonym". It was noted that the component "pomme" / "apple" is used primarily to describe the characteristics of a person; "fleur" / "flower" – to indicate beauty, innocence. Their positive and negative connotations are identical in French and Russian. The “*carrote*”/ "carrot" component is used in various fields mainly with a negative connotation.

Keywords: phraseology, floronym, phytonym, connotation

Каждый день человек взаимодействует с флоронимами: певцы исполняют песни, в текстах которых они используются, писатели и поэты пишут свои произведения с упоминанием цветочного компонента, различные бренды показывают их в рекламах.

Исследователи В.Ю. Апресян и Ю.Д. Аперсян считают, что флороним представляет собой название растения в качестве объекта лингвистического изучения [1, с. 27]. Термин «флороним» употребляется в качестве синонима термина «фитоним» [7, с.34]. Лингвисты выделяют ряд признаков, на основе которых они образуются. С.С. Шумбасова утверждает, что одним из доминирующих признаков являются внешние свойства растений [11, с.106].

И.В. Лескова выделяет впечатления, которые растения производят на человека в качестве одного из основных признаков [4, с.271].

Особый интерес для исследователей представляют флоронимы во фразеологизмах. Стоит упомянуть, что появление фразеологии в качестве науки связано с именем

швейцарского лингвиста Ш.Балли [9]. Термин «фразеология» не нашел широкого распространения в науке.

В большинстве случаев западноевропейские и американские лингвисты употребляют термин в следующих значениях:

1. выбор слов, форма выражения, формулировка;
2. язык, слог, стиль;
3. выражения, словосочетания [10].

Т.Я. Гольденберг и Е.К. Никольская предлагают следующее определение фразеологической группы: “*Un groupe phraséologique est une espèce de groupe figé dont les éléments ne sont point remplaçables*” [6, с.265].

Рассмотрим фразеологизмы с компонентом «яблоко», «цветок», «морковь» на французском языке и сравним их с аналогами на русском. Так, фразеологизмы с компонентом “*comme*”/ «яблоко» используются для описания человека, его умственных способностей, характера, рода деятельности, дают оценку ситуаций, в которых находится человек, или предпринимаемых действий [5, с.576].

В ходе анализа фразеологических словарей было отмечено, что у французских фразеологизмов имеется русский дословный аналог. К примеру, *rouge comme une pomme* (румяный как яблоко), *ridé comme une pomme cuite* (сморщенный как печёное яблоко) и *pomme de discorde* (яблоко раздора).

Во многих случаях русского дословного аналога не существует: *bonne pomme* (простофиля) [2, с.1247]; *être fait en cueilleur de pomme* – быть плохо одетым [2, с.435]; *être (tomber, partir) dans les pommes (s'en aller aux pommes)* (потерять сознание, лишиться чувств) [2, с.1248]; *aux pommes* (здорово, классно) [3]; *haut comme trois pommes* (от горшка три вершка) [3].

Стоит отметить, что отрицательная или положительная коннотация в языках совпадает, даже в тех случаях, когда фразеологизмы переводятся не буквально.

Аналогичная ситуация наблюдается при сравнении фразеологизмов с компонентом “*fleur*” / «цветок». Данный компонент встречается во фразеологизмах со значением молодости, красоты (чаще всего женской), наивности и невинности. Фразеологизмы с положительной коннотацией преобладают. Приведем примеры: *à la fleur de l'âge* (во цвете лет); *dans la fleur de la jeunesse* (в расцвете молодости); *aujourd'hui en fleurs, demain en pleurs* (сегодня в радости, завтра в слезах); *couvrir qn de fleurs* (превозносить кого-л.; петь кому-л. дифирамбы); *cultiver la petite fleur bleue* (сентиментальничать); *fine fleur de qch* (цвет, сливки чего-л.) [3].

Автор справочника «Самая современная фразеология французского языка», Т.М. Кумлева, приводит список фразеологизмов с компонентом «морковь». В данном списке бóльшую часть примеров составляют фразеологизмы с отрицательной коннотацией: *ne vivre que de carottes* (жить впроголодь); *politique du baron et de la carotte* (политика кнута и пряника); *les carottes sont cuites* (его дела плохи); *tirer une carotte à qn* (выманить у кого-л. что-л. хитростью); *carotter de l'argent* (вымогать деньги); *carotter qch, qn* (прикарманить что-л.; провести кого-л.); *carotter sur qch* (наживаться на чём-л.) [3].

Преобладание отрицательной коннотации фразеологических единиц с компонентом «морковь» связано с историей Франции: начиная с 17 века, у бедных слоев населения основными продуктами питания были морковь и немного мяса, отсюда морковь стала ассоциироваться с нехваткой денег, голодом и т.д.

Таким образом, из приведенных примеров можно сделать вывод, что фразеологизмы с компонентом флоронимом имеют свои аналоги в русском языке. Независимо от того, дословный или недословный перевод, фразеологизм сохраняет положительную или отрицательную коннотацию на русском языке. Фразеологизмам с компонентом “*carotte*”/ «морковь» свойственна отрицательная коннотация в современном французском языке, что характерно и для русского языка. Данный факт объясняется историей Франции.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Апресян В.Ю. Метафора в семантическом представлении эмоций [Электронный ресурс]: Вопросы языкознания. 1993. URL: <https://vja.ruslang.ru/ru/archive/1993-3/27-35> (дата обращения: 19.11.2023).
2. Гак В. Г. Новый большой французско-русский фразеологический словарь. М.: Русский язык – Медиа, 2005. 1624 с.
3. Кумлева Т. М. Самая современная фразеология французского языка. М.: АСТ, 2011. 416 с.
4. Лескова Е.В. Особенности изучения фразеологизмов с компонентом-флоронимом на занятиях по РКИ: лингвокультурологический аспект [Электронный ресурс]: Филология и культура. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47402889_93823983.pdf (дата обращения: 21.11.2023).
5. Николаева М.Н., Балабас Н.Н. Феномен "яблочных" фразеологизмов в английском, французском и русском языках [Электронный ресурс]: Филологические науки. Вопросы теории и практики. 2018. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fenomen-yablochnyh-frazeologizmov-v-angliyskom-frantsuzskom-i-russkom-yazykah/viewer> (дата обращения: 21.11.2023).
6. Никольская Е.К., Гольденберг Т.Я. Грамматика французского языка. М.: «Высш.школа», 1974. 364 с.
7. Роговая Ю.С., Колесников А.А. Роль фразеологизмов с компонентом «флороним» в языковой картине мира [Электронный ресурс]: Филологический аспект: международный научно-практический журнал. 2021. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_50374889_71520364.pdf (дата обращения: 26.11.2023).
8. Скачкова Л.В. Языковой и культурный обзор французских и английских фразеологизмов-флоронимов с компонентом "шип/колочка" [Электронный ресурс]: Филологические науки. Вопросы теории и практики. 2017. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_27530615_92901132.pdf (дата обращения: 21.11.2023).
9. Фадеева Э.В. Семантический анализ фразеологизмов с компонентом колоронимом во французском языке // Романские и германские языки: актуальные проблемы лингвистики и методики. 2022. С. 41-45.
10. Хуррамова Н.А. Фразеология как объект лингвистического исследования // Вестник современной науки. 2016. №5-2(17). С.65-67.
11. Шумбасова С.С. Английские флоронимы: способы номинации и классификации // Rhema. Рема. 2011. № 3. С. 104-114.

REFERENCES

1. Apresyan V.Yu. Metaphor in the semantic representation of emotions [Electronic resource]: Questions of linguistics. 1993. URL: <https://vja.ruslang.ru/ru/archive/1993-3/27-35> (accessed: 19.11.2023)
2. Gak V.G. New large French–Russian phraseological dictionary. M.: Russian language - Media, 2005. 1624 p.
3. Kumleva T.M. The most modern phraseology of the French language. Moscow: AST, 2011. 416 p.
4. Leskova E.V. Features of the study of phraseological units with a component-floronym in the classroom on RCT: linguoculturological aspect [Electronic resource]: Philology and culture. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_47402889_93823983.pdf (accessed: 11/21/2023)
5. Nikolaeva M.N., Balabas N.N. The phenomenon of "apple" phraseological units in English, French and Russian [Electronic resource]: Philological sciences. Questions of theory and

practice. 2018. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fenomen-yablochnyh-frazeologizmov-v-angliyskom-frantsuzskom-i-russkom-yazykah/viewer> (accessed: 11/21/2023).

6. Nikolskaya E.K., Goldenberg T.Ya. Grammar of the French language. M.: "Higher.school", 1974. 364 p.

7. Rogovaya Yu. S., Kolesnikov A.A. The role of phraseological units with the component "floronym" in the linguistic picture of the world [Electronic resource]: Philological aspect: international scientific and practical journal. 2021. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_50374889_71520364.pdf (date of reference: 11/26/2023).

8. Skachkova L.V. Yaykova and cultural review of French and English phraseological units-floronoms with the component "thorn/thorn" [Electronic resource]: Philological sciences. Questions of theory and practice. 2017. URL: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_27530615_92901132.pdf (accessed: 11/21/2023).

9. Fadeeva E.V. Semantic analysis of phraseological units with a coloronym component in the French language // Romance and Germanic languages: actual problems of linguistics and methodology. 2022. p.41-45.

10. Khurramova N.A. Phraseology as an object of linguistic research // Bulletin of Modern Science. 2016. No.5-2(17). pp.65-67.

11. Shumbasova S.S. English floronoms: methods of nomination and classification // Rhema. Rema. 2011. No.3. pp. 104-114.

Информация об авторах

А.Р. Нафикова – студент;

С.М. Давлетшина – кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

A.R. Nafikova – student;

S.M. Davletshina – Candidate of Philological Sciences, Associate Professor.

Вклад авторов:

Нафикова А.Р. – написание исходного текста; концепция исследования; редакция текста; итоговые выводы;

Давлетшина С.М. – научное руководство; концепция исследования; редакция текста.

Contribution of the authors:

Nafikova A.R. – writing the draft; research concept; follow-on revision of the text; final conclusions.

Davletshina S.M. – scientific management; research concept; follow-on revision of the text.

Алина Амировна Расулева¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия*

¹*alina.rasuleva@gmail.com*

²*davletshinasm@mail.ru*

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПАРЕМИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ЛЮБОВЬ И РОМАНТИЧЕСКИЕ ОТНОШЕНИЯ ВО ФРАНЦУЗСКОМ И АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ

Аннотация. Статья посвящена анализу паремий концепта «Любовь и отношения» в английском и французском языках на основе сопоставления пословиц и поговорок двух языков. Исследуется зависимость развития романтических отношений в обществе и связанное с этим обогащение паремий.

Ключевые слова: паремиологические единицы (ПЕ), пословицы, поговорки, любовь, романтические отношения

Alina Amirovna Rasuleva¹, Svetlana Mansafonva Davletshina²

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹*alina.rasuleva@gmail.com*

²*davletshinasm@mail.ru*

COMPARATIVE ANALYSIS OF PAREMIES CHARACTERISING LOVE AND ROMANTIC RELATIONS IN FRENCH AND ENGLISH LANGUAGES

Abstract. The article is devoted to the analysis of paremies of the concept "Love and Relationship" in English and French languages on the basis of comparison of proverbs and sayings of the two languages. The dependence of development of romantic relations in the society and related enrichment of paremies is studied.

Keywords: paremiological units (PU), proverbs, sayings, love, romantic relations

Современная лингвистика уделяет немалое внимание паремиологическому фонду языка. Ученые лингвисты в своих исследованиях в основном рассматривают структурные, семантические и прагматические аспекты паремий (Г. Л. Пермяков, Е. И. Селиверстова). Но в последнее время особый интерес вызывает тема культурологического содержания паремий, их способность семантически сосредотачивать в себе не только культурные установки, а также представления людей о мире в целом.

Непосредственно термин «паремия» в научном плане можно истолковать как «воспроизводимый микротекст, преимущественно фольклорного характера» [4, с. 5]. Но какие именно устойчивые выражения стоит включать в это понятие? Мнения ученых по этому поводу разделились: некоторые под паремиями имеют в виду только пословицы и поговорки, другие добавляют к ним также и фразеологизмы, присказки, афоризмы. Получается, можно говорить об узком и широком понимании термина паремия. Поэтому целесообразно обозначить, что в данной работе мы рассматриваем более узкое значение паремий, в которое входят лишь пословицы и поговорки.

Стоит отметить, что крайне важно исследовать паремии в связке с языковыми ситуациями, ведь изучать паремии в отрыве от положения тех или иных явлений в обществе нерационально. В нашем случае, нам необходимо уделить внимание взаимоотношениям людей. Но охватить все пласты мироощущения и миропонимания народов, отражающихся именно в паремиологических единицах (ПЕ), требует больших усилий. Поэтому в данной

статье мы рассмотрим лишь один из множества пластов жизни человека – «любовь и романтические отношения».

Именно тема любви является объединяющей, многогранной, вечной. Любви посвящены миллионы слов и произведений искусства. Каждый человек имеет непосредственное отношение к этой теме. И именно отсюда следует непрерывное развитие темы любви – меняются стандарты отношений в обществе, меняется значимость ролей в отношениях, меняется уклад человеческой жизни с течением прогресса. Но меняются ли наряду с этим паремиологические единицы, отражающие тему любви? Влияет ли это на развитие языка? Можно ли дифференцировать различия концепта любви в паремиологических единицах разных культур? Ответы на эти вопросы и являются целью анализа ПЕ, относящихся к концепту любви и отношений.

Пословицы и поговорки являются результатом длительного процесса развития языка, и в целом, жизни человека. Они аккумулируют, фиксируют и передают сведения об общественном опыте, традициях народов из поколения в поколение, и именно поэтому велика роль паремий в процессе коммуникации людей. Не случайно в одной из своих работ Вильгельм фон Гумбольдт писал о тесном переплетении языка и духовного развития человечества [5].

В каждой культуре можно найти свои уникальные паремии, которые отражают особенности этноса и менталитета. Но для чего нужно сравнивать паремии разных языков? Конечно, изучение паремий позволяет нам увидеть различия между культурами, а также найти общую основу, которая объединяет всех людей в мире, их мнения и взгляды.

Представляется возможность рассмотреть актуальность сравнения французских и английских паремий, которая проявляется в нескольких аспектах. Во-первых, эти два языка неразрывно связаны, ведь английский язык развивался под влиянием французского во время нормандского вторжения в XI веке, не случайно в английском столько заимствований из французского. Во-вторых, паремии имеют высокую степень употребления вне зависимости от возраста, пола, страны; они являются неотъемлемой частью языка, общения, культуры, именно поэтому их сравнение позволяет увидеть неповторимые особенности каждого языка. Соотнося стереотипные общие представления о людях, живущих во Франции и в Англии, мы можем предположить, что французские паремии более метафоричны, выразительны, чувственны, в то время как английские паремии прямолинейны, практичны, циничны. В-третьих, сравнительный анализ французских и английских паремий способствует развитию межкультурной коммуникации. Ведь паремии – это не просто языковые выражения, а аутентичное культурное наследие народов, их специфичные символы. Стоит отметить, что для построения успешной коммуникационной стратегии, без недопониманий, необходимо уделять большое внимание изучению культурных различий, выраженных в паремиях. Следовательно, сравнение французских и английских паремий позволяет нам лучше понять различия в менталитете, ценностях, стилях общения этих двух народов.

Отношение людей к любви в разных странах отличается. Существует общее мнение, что Франция – самая романтическая страна, а следовательно люди, населяющие ее, трепетно относятся к любви и нежным чувствам. Отчасти это правда. Французы влюбчивы, но не всегда постоянны и поэтому часто выбирают свободные отношения: например, известна французская пословица “Un nouvel amour en remplace un ancien” – «Новая любовь заменяет старую». Французам интересен опыт, эмоции, страсть. Даже во взрослом возрасте французы всегда открыты новым отношениям: “L’amour est de tous les âges” – «Любви все возрасты покорны, любовь доступна всем возрастам». Они не боятся заводить новые отношения даже в преклонном возрасте. Важно отметить, что французы также могут вступать в отношения с большой разницей в возрасте: “L’amour égalise toutes les conditions” – «В любви все равны». Но эта поговорка относится не только к возрасту, а также к недостаткам человека – французы в любви полностью отдаются чувствам, не обращая внимания на отрицательные качества человека. К сожалению, в стране много разводов. Но встречаются и семейные пары с крепкой любовью, которую они хранят и поддерживают до самых седи. Поэтому стоит

понимать, что пословицы и поговорки усредняют отношение народа к тем или иным явлениям, но всегда встречаются исключения.

В Англии отношение к любви несколько отличается. Англичане аккуратно подходят к первым знакомствам, к первым чувствам; они убеждены, что любовь всегда начинается с дружбы. Англичане высоко ценят чувство юмора, поэтому знакомство чаще всего начинается с шуток. Так как чаще мужчины знакомятся с девушками, а не наоборот, то существует следующее выражение: “Love makes men orators” – *букв. «Любовь делает мужчин ораторами»*, то есть мужчины всегда хотят впечатлить девушек, сделать приятные комплименты или просто поднять настроение интересными историями. Ухаживания у англичан очень романтичные и красивые, особенно если человек серьезно настроен на отношения. Но создавать новую ячейку общества – семью – люди этой страны не торопятся, так как зачастую негативно относятся к обязательствам. Не случайно существует много паремий о браке с отрицательным значением: “Love is a fair garden and marriage a field of nettles” – *«Любовь — это чудесный сад, а брак — это поле крапивы»*; “Marriage is the tomb of love” – *«Брак — это могила любви»*. Отметим, что в приведенных пословицах буквально противопоставляются любовь и брак, кажется, что обязательства, рутина убивают чувства. Но к такому мнению стоит относиться скептически, ведь все-таки судьбы людей только в их руках.

Несмотря на отличия в построении романтических отношений в этих странах, присутствуют и точки соприкосновения во мнениях людей о любви. И во Франции, и в Англии уверены, что любовь и искренние чувства нельзя купить за деньги: англ. “Love is neither bought nor sold” – *«Любовь нельзя ни купить, ни продать»*; фр. “**On ne saurait se faire aimer par force**” – *«букв. Нельзя заставить людей полюбить вас насильно/Насильно мил не будешь»*. Не существует в мире таких сил, таким денежных сумм, которые смогут заставить человека искренне полюбить. Это действительно важно, ведь любовь – это сокровенное чувство, тепло внутри, и обязать себя почувствовать нежные чувства невозможно.

Также в обоих языках встречаются паремии о первой любви: англ. “No love like the first love” – *«Нет любви лучше первой»*; фр. “On revient toujours à ses premiers amours” – *«Первая любовь не забывается»*. Действительно, во всех странах существует уверенность, что первая любовь – самая наивная, прекрасная, искренняя, сильная. Человек впервые ощущает чувства влечения, чувства привязанности, трепет и страсть. Отсюда такие красивые паремии о первой любви.

Можно с уверенностью сказать о схожести взглядов людей, говорящих на английском и французском языках, на силу чувств любви, на счастье в романтических отношениях: англ. “Love conquers all” – *«Любовь побеждает»*; фр. “Le coeur qui soupire n’a pas ce qu’il desire” – *«сердце вздыхает по тому, кого желает»*. В целом, любовь – чувство глубокой романтической привязанности, а найти своего любимого человека – счастье. Несмотря на отрицательное отношение к браку, материальным проблемам в семейной жизни, ревности, ссорам, люди разных стран положительно и с трепетом относятся к любви.

Так, можно сделать вывод, что в целом отношение англоговорящих и франкоговорящих людей к любви положительное. Они расценивают любовь как сильное, искреннее чувство к другому человеку, которое дарит тебе счастье. При анализе паремий двух языков получилось выявить различия в построении романтических отношений: в то время как французы непостоянны и влюбчивы, англичане рассматривают долгосрочные отношения с романтическими сюрпризами. В обеих странах присутствует отрицательное отношение к браку, которое просматривается через паремии. Но важно понимать, что любовь, действительно, побеждает, оставаясь особым чувством, которое люди бережно хранят в душе. Сопоставление паремий двух языков помогло найти не только различия, но и сходства во взглядах людей на жизнь, на отношения, выявить специфику и уникальность языка. Изучать паремии разных языков необходимо для более глубокого понимания культуры народов, чтобы избегать недопонимания в коммуникации между людьми.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Сидоркова Г.Д. Прагматика паремий: пословицы и поговорки как речевые действия. Краснодар: КубГУ, 1999. 249 с.
2. Селиверстова Е.И. Русская пословица в паремиологическом пространстве: стабильность и вариативность (лингвистический аспект). СПб., 2010. 47 с.
3. Подюков И.А. Паремия в русских народных говорах Прикамья: семантика и прагматика. СПб.: Маматов, 2019. 224 с.
4. Пермяков Г.Л. Основы структурной паремиологии. Москва: Наука, 1988. 236 с.
5. Гумбольдт В. Избранные труды по языкознанию. Москва: Прогресс, 2000. 400 с.
6. Sevilla Julia Muñoz. Les proverbes et phrases proverbiales français, et leurs équivalences en espagnol // Langages. 2000. – №34/139. – pp. 98-109.

REFERENCES

1. Sidorkova G.D. Pragmatics of paremies: proverbs and sayings as speech actions. Krasnodar: KubSU, 1999. 249 с.
2. Seliverstova E.I. Russian proverb in paremiological space: stability and variation (linguistic aspect). St. Petersburg, 2010. 47 с.
3. Podyukov I. A. Paremya in Russian folk speech of the Kama region: semantics and pragmatics. SPb.: Mamatov, 2019. 224 с.
4. Permyakov G.L. Fundamentals of structural paremiology. Moscow: Nauka, 1988. 236 с.
5. Humboldt W. Selected works on linguistics. Moscow: Progress, 2000. 400 с.
6. Sevilla Julia Muñoz. Les proverbes et phrases proverbiales français, et leurs équivalences en espagnol // Langages. 2000. – №34/139. – pp. 98-109.

Информация об авторах

А.А. Расулева – студент;

С.М. Давлетшина – кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

A.A. Rasuleva – student;

S.M. Davletshina – Candidate of Philological Sciences, associate Professor.

Руфина Рауфовна Сагитова¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²

Бакирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия

¹tasagitova@gmail.ru

²davletshinasm@mail.ru

*Автор, ответственный за переписку: Сагитова Руфина Рауфовна
tasagitova@gmail.ru*

ЗНАЧЕНИЕ И ОСОБЕННОСТИ ФРАНЦУЗСКОГО ЯЗЫКА В МАРОККО

Аннотация. Французский – один из рабочих языков ООН, государственный язык Франции, Гаити, Монако, Бельгии, Швейцарии, Канады, Люксембурга, Андорры и ряда других стран. В данной статье рассматривается специфика французского языка, исследуется масштаб и ценность данного языка в Королевстве Марокко, уточняются отличительные черты марокканского варианта французского языка.

Ключевые слова: Марокко, французский язык, Франкофония, культура

THE MEANING AND FEATURES OF THE FRENCH LANGUAGE IN MOROCCO

Abstract. French is one of the working languages of the UN, the official language of France, Haiti, Monaco, Belgium, Switzerland, Canada, Luxembourg, Andorra and a number of other countries. This article examines the specifics of the French language, explores the scale and value of this language in the Kingdom of Morocco, clarifies the distinctive features of the Moroccan version of the French language.

Keywords: Morocco, French language, Francophonie, culture

Марокко – страна, которая в наше время пользуется большой популярностью среди туристов со всего мира. Она привлекает своими культурой и традициями, пронесенными через века, а также это одна из немногих стран, в которой сосуществуют все стихии. Посещая горы, окружающие страну, нежась в солнечных лучах на пляже, купаясь в голубых водах Средиземного моря и познавая всю силу природы в песках пустыни, туристы хотят снова и снова возвращаться в эту прекрасную страну.

Ключевыми языками в Марокко числятся арабский литературный язык, тамазигхтский язык, являющийся диалектом берберского языка, а также французский язык. Марокко никогда не принимало законов, затрагивающих политики, направленной на использование языков. В результате, каждый язык присвоил себе нравы и определил ценности, зависящие от его статуса и функций. Французский язык на марокканской земле имеет двойную особенность: унаследованный от колониальной эпохи, он сосуществует с национальными языками, арабским и берберским, но при этом это также язык, указывающий на просвещенность и интеллигентность человека, говорящего на нем, а также язык правительства и торговли.

В Марокко французский язык играет важную роль и имеет оттенок формальности. Марокканцы предпочитают использовать французский при обсуждении вопросов, связанных с работой или учебой. Это объясняется тем, что французский язык широко распространен в офисах и школах. Получившие французское образование марокканцы часто общаются на французском или используют смесь марокканского арабского и французского языков. Французский язык имеет престижный статус в местном обществе, и многие билингвы смешивают французский и марокканский арабский языки в повседневном общении. Они также включают французские слова в неформальные дискуссии на марокканском арабском языке. Это явление называется код-свитчингом и является распространенной практикой

среди марокканцев. По словам Мохи Эннаджи, двуязычные марокканцы все чаще используют французский язык для письменной коммуникации, особенно в научных и технических областях [5]. Это связано с тем, что французский язык является одним из основных языков образования и научных исследований в Марокко.

В современном бизнес-мире, где чаты в социальных сетях и онлайн-переводчики пользуются огромной популярностью, французский язык все равно остается одним из основных требований для трудоустройства в секторе частного предпринимательства, экономике и сфере услуг [2]. Безусловно, знание этого языка играет решающую роль в карьерном росте и продвижении в социальном и профессиональном плане.

Марокканцы активно изучают французский язык в школах своей страны. Это связано с историческими связями Марокко с Францией, а также с тем, что французский язык является одним из основных языков Марокко. Выпускники средних школ обычно обладают более высоким уровнем владения французским языком, и многие из них свободно говорят по-французски, дополняя свои навыки марокканским арабским языком. В XX веке французские школы в Марокко выпустили небольшое число высококвалифицированных специалистов, которые стали будущей элитой независимого Марокко. Эти люди, занимая высокие посты в правительстве и других сферах, играют важную роль в сохранении французского языка и культуры в стране. Они являются сторонниками политики билингвизма, которая способствует сохранению и развитию как французского, так и арабского языков в Марокко [3]. Благодаря этим усилиям, французский язык продолжает играть важную роль в марокканском обществе. Он используется в официальных документах, в бизнесе, в образовании и в международных отношениях. Знание французского языка открывает двери к большому количеству возможностей для марокканцев, особенно в сфере работы и образования. Впрочем, люди, владеющие арабским и французским языками, предпочитают общаться на французском, когда речь заходит о чтении. Но, когда они находятся в аптеке, предпочтение отдается научным и техническим темам и общению с врачом или сотрудником на своем родном языке [1]. Это яркий пример того, что марокканцы считают французский язык языком культуры.

Однако существует оппозиционная арабская элита, которая выражает свои консервативные взгляды и стремления к укреплению арабского языка и культуры в Марокко. Эта элита считает, что французский язык стал символом колониального прошлого и должен быть заменен исключительно арабским языком. Однако благодаря поддержке и влиянию франкоязычных элит, политика билингвизма продолжает сдерживать эти консервативные тенденции и способствует сохранению и разнообразию языковой и культурной среды Марокко.

Наряду со школьным французским существует французский язык, который "изучается на рабочем месте", служащий идиомой общения для безграмотных или малограмотных носителей языка, находящихся в контакте с французским и франкоязычным населением, состоящим из жителей и туристов. Бензакур называет данный тип социолекта «базилектальным» французским языком, то есть языком непривилегированных слоёв общества, маргинальным языком [4]. Среди носителей "базилектального" французского языка есть домработницы, что работают на марокканскую элиту, опытные экскурсоводы и т.д. Этот диалект имеет уклон от стандартного французского языка. Он отмечен фонетическими вариациями, упрощенным или неверным синтаксисом и очень ограниченным словарным запасом. Французский для носителей арабизированного языка, используемый в редких моментах общения, представляется еще одним вариантом базилектального французского языка. Это приблизительный французский язык, формы которого систематизированы (смесь искомым выражений, заученных структур, слов арабского языка, оборотов, упрощенных до крайности или неправильных). Базилектальный французский – это маргинальная разновидность с очень низким символическим значением, ведь он находится в меньшинстве в силу самой своей функции и социальной группы, которая его практикует.

Среди других особенностей данного диалекта ярко выражено намеренное арабизированное произношение большинства заимствованных слов. Зачастую происходит произвольное произношение других звуков, несвойственных французскому языку [4]. Данный факт прекрасно иллюстрирует усвоение марокканскими франкоговорящими носителями французского языка, используемого в их регионе. Например, в слове «halal» произносится фонема [h], но этого звука не существует в классическом французском языке. Некоторые согласные звуки могут смягчаться в определенных позициях или быть и вовсе опущены. Так происходит со звуком [r] в слове «frère». Из уст марокканцев он может звучать как [frè] или [frèh]. Звук [o] может звучать как [a] или [ou] может звучать как [u]. Слово «tour» может быть произнесено как [tuur].

Интересна и интонация марокканцев. Как известно, во французском языке ударение всегда падает на последний слог слова или ритмической группы слов. В марокканском варианте ударение может быть поставлено на другой слог из-за влияния арабского и берберского. Например, слово «matin» может произноситься с ударением на первом слоге, хотя в стандартном французском оно стоит на втором слоге.

Ещё одним отличием марокканского варианта является тот факт, что звуки [s, t, d], которые не сильно поддаются влиянию гласных в классическом варианте французского языка, становятся заднеязычными за счёт таких звуков, как [a, o, w] и арабского произношения. Например, слово «saucisse» будет иметь данную транскрипцию [sosis] в классическом французском языке и другую транскрипцию [ʃo:seʃ] в марокканском языке [6, с. 78].

В современном обществе наблюдается интересная динамика в отношении использования языка. На одной стороне стоит городская элита, которая стремится воспроизвести французский язык в его оригинальной форме, начиная с акцента. Они стремятся к идеалу, воплощая свои усилия в изучении французской культуры и языка. Это связано с желанием принадлежать к высшему слою общества и подчеркнуть свою престижность. С другой стороны, журналисты и интеллектуалы, стремящиеся сохранить свою национальную идентичность, видят в использовании местных диалектов и выражений способ подчеркнуть свою принадлежность к определенному региону или стране. Они считают, что это помогает сохранить культурное наследие и укрепить связь с местным сообществом.

Таким образом, из навязанного и порочного колониального языка французский становится подobaющей идиомой, создающей новую идентичность в согласии с местными языками, которые сами участвуют в возрождении идентичности. Французский язык в Марокко обладает большой значимостью и используется как в повседневной жизни, так и в профессиональной сфере. Он является знаком престижа и образованности, и его применение продолжает формироваться и увеличиваться в разнообразных областях марокканского общества. Французский язык продолжает оставаться необходимым языком в Марокко, благодаря действиям выпускников французских школ, которые занимают высокие должности в стране. Они являются заступниками билингвальной политики и содействуют сохранению французского языка и культуры в Марокко, несмотря на оппозицию со стороны арабской элиты. Это создает состоятельную и разнородную языковую среду, которая содействует культурному обмену и развитию страны. А в условиях институционального двуязычия неидеальное произношение французских фонем двуязычными носителями арабского языка может стать фундаментом для лучшего преподавания второго языка.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Bentahila A. Language Attitudes Among Arabic-French Bilinguals in Morocco // Multilingual Matters, 1983. 192 p.
2. Benzakour F., Gaadi D., Queffélec A. Le français au Maroc. Lexique et contacts de langues. Bruxelles: eds. Duculot, 2000. 358 p.

3. Benzakour F. Le français au Maroc. Enjeux et réalité // Le français en Afrique. Nice. 2010. № 25. P. 33–41.
4. Benzakour F. Le français en terre marocaine. Norme(s) et légitimation // Normes endogènes et plurilinguisme. 2008. pp. 85-97.
5. Ennaji M. Multilingualism, Cultural Identity, and Education in Morocco. Springer Science & Business Media. 2005. 265 p.
6. Nissabouri, A. Arabophones et francophones du Maroc: un bilinguisme dynamique // Revue québécoise de linguistique. 1999. №27(1). pp.69–87.

REFERENCES

1. Bentahila A. Language Attitudes Among Arabic-French Bilinguals in Morocco // Multilingual Matters, 1983. 192 p.
2. Benzakour F., Gaadi D., Queffélec A. Le français au Maroc. Lexique et contacts de langues. Bruxelles: eds. Duculot, 2000. 358 p.
3. Benzakour F. Le français au Maroc. Enjeux et réalité // Le français en Afrique. Nice. 2010. № 25. pp. 33–41.
4. Benzakour F. Le français en terre marocaine. Norme(s) et légitimation // Normes endogènes et plurilinguisme. 2008. pp. 85-97.
5. Ennaji M. Multilingualism, Cultural Identity, and Education in Morocco. Springer Science & Business Media. 2005. 265 p.
6. Nissabouri, A. Arabophones et francophones du Maroc: un bilinguisme dynamique // Revue québécoise de linguistique. 1999. №27(1). pp.69–87.

Гузель Ильназовна Фасхиева¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²

^{1,2} *Башкирский государственный педагогический университет им.М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹ *gguzel2001@gmail.com*

² *davletshinasm@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Гузель Ильназовна Фасхиева, gguzel2001@gmail.com

АНАЛИЗ МЕТАФОРЫ В СОВРЕМЕННЫХ ФРАНЦУЗСКИХ РЕКЛАМНЫХ СЛОГАНАХ

Аннотация. В статье описывается анализ метафоры в современных французских рекламных слоганах, приводится актуальность, понятие метафоры и ее значение.

Ключевые слова: реклама, рекламный слоган, слоган, метафора

Guzel I.Faskhieva¹, Svetlana M.Davletshina²

^{1,2} *Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹ *gguzel2001@gmail.com*

² *davletshinasm@mail.ru*

Corresponding author: Guzel I.Faskhieva, gguzel2001@gmail.com

ANALYSIS OF METAPHOR IN MODERN FRENCH ADVERTISING SLOGANS

Abstract. The article describes the analysis of metaphor in modern French advertising slogans, provides the relevance, concept of metaphor and its meaning.

Key words: advertising, advertising slogan, slogan, metaphor

Актуальность статьи обусловлена тем, что реклама постоянно эволюционирует, и рекламные слоганы представляют собой различные способы привлечения внимания потенциальных потребителей. В рекламных слоганах могут использоваться различные стилистические тропы (метафоры, олицетворения, гиперболы, аллитерации), а также другие лингвистические приемы для того, чтобы создать запоминающийся образ.

Эти различные способы выражения могут быть адаптированы под целевую аудиторию, контекст и цели рекламной кампании. Например, в одних случаях рекламный слоган может быть более прямым и информативным, в других – он может использовать метафоры или олицетворения, чтобы вызвать эмоции и ассоциации у потребителей. Разнообразие способов выражения в рекламных слоганах позволяет рекламодателям создавать разнообразные и оригинальные кампании, которые могут привлечь внимание и заинтересовать целевую аудиторию.

Изучение метафор в рекламных текстах имеет большое значение по нескольким причинам. Во-первых, метафоры могут быть мощным инструментом воздействия на аудиторию. Они могут вызывать определенные эмоции и ассоциации, что делает рекламные тексты более запоминающимися и привлекательными. Во-вторых, изучение метафор в рекламе помогает понять, какие концепции и ценности связываются с определенными продуктами или услугами, а также как эти ассоциации воздействуют на потребителей. Таким образом, изучение метафор в рекламных текстах может помочь лучше понять механизмы рекламной коммуникации и ее воздействие на аудиторию.

Метафора в лингвистике – это фигура речи, которая используется для передачи значения одного слова или выражения через ассоциацию с другим словом или выражением. Она позволяет переносить значения от одного предмета или концепции к другому, обычно с

целью сделать выражение более живым или эмоционально окрашенным. Например, метафора «океан знаний» используется для описания обширности знаний [1].

Метафоры в современных французских рекламных слоганах часто используются для создания эмоциональной связи с потребителями и передачи определенных концепций или идей. Например, в рекламе косметики можно встретить метафоры, связанные с природой и красотой, такие, как «кожа как шелковистый лепесток» или «волосы как шелковые нити». Эти метафоры помогают создать образ желаемого эффекта от использования продукта и вызывают положительные ассоциации у потребителей.

Также метафоры часто используются для передачи идей о качестве продукта или услуги. Например, слоган «Вкус, который тает во рту» может быть использован для описания высокого качества шоколада или кондитерских изделий. Эта метафора передает идею о нежности и насыщенном вкусе продукта, что может привлечь внимание потребителей.

В рекламных слоганах во французских журналах отмечено употребление следующих основных видов метафоры:

метафора по восприятию: *Arpège parfum de lumière* (Lanvin);

метафора по состоянию: *Le velours de l'estomac* (Vins des Rochers);

метафора по цвету: *Kinder Bueno White, le plaisir White pour les petites faims* (Kinder Bueno White); *Nouveau noir le plus noir de Great Lash. Maybelline invente son noir le plus noir! Une formule exclusive avec des pigments d'ébène, ainsi qu'un célèbre pinceau constructeur de cils créent nos cils les plus profonds, les plus foncés, les plus riches et les plus noirs de tous les temps* (Maybelline).

метафора по функции: *Mammouth écrase les prix* (Mammouth) [2].

Олицетворение – это вид метафоры, при котором абстрактные понятия, предметы или идеи описываются как обладающие человеческими качествами, такими, как чувства, мысли, желания и действия. Например, фраза «время улетает» олицетворяет время, представляя его как обладающее способностью к действию, которое может «улетать». Олицетворение часто используется для придания живости и выразительности тексту и помогает читателям или слушателям лучше представить себе абстрактные понятия через ассоциации с человеческими характеристиками. Например: *Le chocolat vous aime* (Nestlé).

Для рекламы косметических и медицинских товаров характерна метафора «продукт – здоровье/красота»: *La santé passe aussi par la peau* (Vichy).

В приведенных примерах косметический крем и шоколад наделяются одушевленными свойствами.

Метафоры могут использоваться для воздействия на потребителей и создания определенных ассоциаций с продуктом или услугой.

В рекламе кондитерских изделий и молочных продуктов часто используется метафора «продукт – чудо/наслаждение»: *Le goût du plaisir* (Kraft Philadelphia).

Метафоры восприятия играют ключевую роль во французских рекламных материалах. Они не только обращают внимание на продукт или услугу, но и создают эмоциональную связь с потенциальными потребителями. В этом тексте мы рассмотрим несколько примеров таких метафор, исследуя их воздействие на целевую аудиторию.

Одной из наиболее известных метафор во французской рекламе является «море чувств». Множество брендов используют эту метафору для передачи идеи об ощущении полного удовлетворения или эстетического наслаждения. Так, например, реклама шоколада изображается в виде устремленной косы, которая проникает в океан волн, символизируя непревзойденные вкусовые ощущения, которые он дарит.

Другая распространенная метафора во французской рекламе – «путешествие». Она используется для передачи потребителям ощущения открытия, экспериментирования и погружения в новый мир. Например, реклама парфюма может показывать женщину, которая шагает по неизведанным тропам, и шлейф ее парфюма оставляет следы на ее пути, вызывая

желание оставить такой же след в этом новом и увлекательном мире: “*Couleur intense, peau sublime...*” (Lierac)

И все же, несмотря на все разнообразие метафор, каждая из них имеет свою цель – вызвать сильные эмоциональные реакции у потребителя и перевести его в категорию потенциальных покупателей. Французские рекламодатели и писатели умело используют метафоры восприятия для создания привлекательных и запоминающихся образов, способных произвести сильное впечатление на потребителей. Именно благодаря этим метафорам рекламным материалам удастся вызвать желаемый отклик и разбудить интерес к продукту или услуге у придирчивых французских потребителей

В заключении можно сказать, что метафора – это фигура речи, основанная на сравнении двух объектов или явлений, обладающих сходством в определенных характеристиках. Она используется для передачи сложных или абстрактных понятий через более наглядные и доступные образы. В рекламных слоганах метафоры играют важную роль в формировании эмоциональной связи с потребителем и создании образности бренда или продукта. Таким образом, использование метафор в современных французских рекламных слоганах играет важную роль в создании образности и эмоциональной привлекательности рекламы. Они отражаются на восприятии и впечатлениях потребителей, что способствует успешной рекламной кампании и укреплению имиджа бренда или продукта.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Белых М.А., Усиченко Е.Р. Современная реклама: лингвистический анализ // Массовая коммуникация в современном мире: вызовы и перспективы: матер. Междунар. Науч.-прак. конф. студ., маг., асп., / ответ. ред. О.В. Лагутина. Курск: Изд-во Университетская книга, 2021. С. 200–203.
2. Карамышева Т.В., Иванченко А.И. Реклама как компонент межкультурной коммуникации // Уроки французского языка. СПб.: КАРО, 2021.
3. Лазарева Э.Л. Рекламный дискурс: стратегии и тактики // Лингвистика: бюллетень Уральского лингвистического общества. Екатеринбург, 2003.
4. Jankowski J. et al. Towards the tradeoff between online marketing resources exploitation and the user experience with the use of eye tracking. Asian conference on intelligent information and database systems. Springer. Berlin, Heidelberg. 2016. P. 330–343.

REFERENCES

1. Bely`x M.A., Usichenko E.R. Sovremennaya reklama: lingvisticheskij analiz // Massovaya kommunikaciya v sovremennom mire: vy`zovy` i perspektivy`: mater. Mezhdunar. Nauch.-prak. konf. stud., mag., asp., / otvet. red. O.V. Lagutina. Kursk: Izd-vo Universitetskaya kniga, 2021. S. 200–203.
2. Karamy`sheva T.V., Ivanchenko A.I. Reklama kak komponent mezhkul`turnoj kommunikacii // Uroki franczuzskogo yazy`ka. SPb.: KARO, 2021.
3. Lazareva E.L. Reklamny`j diskurs: strategii i taktiki // Lingvistika: byulleten` Ural`skogo lingvisticheskogo obshhestva. Ekaterinburg, 2003.
4. Jankowski J. et al. Towards the tradeoff between online marketing resources exploitation and the user experience with the use of eye tracking. Asian conference on intelligent information and database systems. Springer. Berlin, Heidelberg. 2016. P. 330–343.

Ирина Ириковна Шайхутдинов¹, Регина Айдаровна Лукманов², Эмиль Дамирович Смирнов³

^{1,2} Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия

¹ shajhutdinova.ii@ugatu.su

² lukmanova.ra@ufacity.info

³ emil.smirnov@bk.ru

*Автор, ответственный за переписку: Ирина Ириковна Шайхутдинова,
shajhutdinova.ii@ugatu.su*

НАСТАВНИЧЕСТВО И СПОРТ, КАК ЗНАЧИМАЯ ЧАСТЬ ОТВЕТСТВЕННОСТИ ПЕРЕД ОБЩЕСТВОМ В БЛАГОТВОРИТЕЛЬНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Аннотация. В статье рассматриваются наставничество, спорт и благотворительная деятельность как важные элементы развития культуры общества

Ключевые слова: наставничество, спорт, добровольчество, благотворительность, добровольческая деятельность, благотворительная деятельность, культура.

Irina I.Shajhutdinova¹, Regina A.Lukmanova², Emil D.Smirnov³

^{1,2,3} Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia

¹ lukmanova.ra@ufacity.info

² peacelife@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-5941-9816>

³ emil.smirnov@bk.ru

Corresponding author: Irina I.Shajhutdinova, peacelife@mail.ru

MENTORING AND SPORTS AS A SIGNIFICANT PART OF RESPONSIBILITY TO SOCIETY IN CHARITABLE ACTIVITIES

Abstract. The article discusses mentoring, sports and charitable activities as important elements in the development of the culture of society.

Keywords: mentoring, sport, volunteering, charity, volunteerism, charity, culture.

Сущность благотворительной деятельности заключается в добровольной и безвозмездной (или с льготными условиями) передаче имущества, включая деньги, выполнении работ безвозмездно, предоставлении услуг или оказании иной поддержки гражданам или юридическим лицам.

Приняты нормативные документы, защищающие интересы субъектов и объектов данного вида социальной деятельности в России. В 1995 году принят федеральный закон «О благотворительной деятельности в благотворительных организациях», в 2014 году подписан закон о правовом регулировании отношений в сфере меценатской деятельности.

Закон о благотворительности определяет благотворительную деятельность как «добровольную активность, выражающуюся в предоставлении сил и ресурсов и направленную на достижение общественного блага».

В современном обществе благотворительность, в основном, рассматривается как добронравный принцип формирования определенных позиций социальной политики.

Важнейшей частью социальной политики государства является забота о развитии спорта и физической культуры.

Спорт – это не просто физические нагрузки, спорт – это социальное культурное явление, средство саморазвития, самоактуализации и самовоспитания. Спортивная культура является частью культуры.

«Культура является результатом освоения индивидом и народом природного и социального, представляет собой некий смысловой мир, задающий ценностные ориентиры личностного и социального бытия. Культура превращает этот огромный мир в «дом» смыслового бытия, в котором жизнь, действия, поступки и жизненные ситуации приобретают конечные, предельные значения. Смыслы культуры открывают в жизненном пространстве человека перспективу, раздвигающую рамки его ограниченного существования, обеспечивают ему полноценную, осмысленную и одухотворённую жизнь» [7].

Важнейшим компонентом культуры спорта является в распространении в обществе приверженности к здоровому образу жизни.

Результатом действий в рамках культурно-спортивной деятельности являются сформированные качества целостной личности, образ жизни, адекватное социальное поведение, социальные роли.

Благотворительность в спорте – это разновидность благотворительной деятельности, в которой знаменитые спортсмены, команды и клубы используют свою славу и ресурсы для помощи нуждающимся и поддержки социальных проектов. В спортивной среде благотворительная деятельность «набирает обороты». Так, например, футбольные команды устраивают мастер-класс в интернате, приглашают ребят на свои матчи, дарят атрибутику команды, посещают детей больных лейкемией.

Благотворительность в спорте может проявляться в разных формах: от оказания помощи на индивидуальном уровне до участия в крупных благотворительных проектах.

Индивидуальный уровень можно рассматривать и в качестве наставничества.

Наставничество, как и тренерство, невероятно мощная форма личного развития, которая может привести к реальным результатам. Наставничество применяется различными людьми для разных целей. Наставничество - волонтерский вид деятельности социально активных людей, готовых понять, принять и помочь. Метод наставничества – способ непосредственного и опосредованного личного влияния на человека. Добровольчество существует везде, где есть люди, которые заботятся о других и о проблемах общества.

Так, например, в рамках образовательного процесса спортивной школы единоборств младшие школьники знакомятся с нравственными ценностями при активном сотрудничестве с наставником из числа более опытных спортсменов. Школьники присваивают эти ценности в виде ценностных ориентаций личности, и затем сами транслируют эти ценности, обучая и наставляя более младших по возрасту спортсменов.

«Граждане и юридические лица вправе беспрепятственно осуществлять благотворительную деятельность на основе добровольности и свободы выбора ее целей» [8].

«С наставником можно за полгода научиться большему, чем без него за всю жизнь! И научиться именно тому, что нужно для достижения успеха...».

Таким образом, можно сделать вывод о том, что спорт крайне важен для человека. В современном обществе люди стремятся поддерживать здоровый образ жизни. Государству важно содействовать в развитии спорта, поскольку он воспитывает в человеке сильный дух, благородство, развивает и усиливает моральные ценности. Благотворительная деятельность, как и наставничество осуществляют немаловажный вклад в развитие спортивной культуры в современном мире.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Словарь иностранных слов [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://dic.academic.ru/dic.nsf/dic_fwords/38122/ВОЛОНТЕР.
2. Ожегов С.И. Словарь русского языка / С.И. Ожегов. – Москва: «Советская энциклопедия» 1964, – 900 с.
3. Всемирная декларация добровольцев (принята на 11-м Конгрессе Международной Ассоциации Доб-ровольцев, Париж, 14 сентября 1990 года. [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.nbchr.ru/pdf/oficial_doc_volonter.pdf.

4. Гражданский кодекс Российской Федерации, 1994 г.
5. Закон Российской Федерации «Об образовании» от 10.07.92 №3266-1 (в ред, от 13.01.96).
6. Наставничество как процесс сопровождения детей и подростков «групп риска». Сборник научно-методических материалов /Н.В. Ковалева, И.В.Деткова, А.В. Леонтьева, и др. /Под общей ред. Е.Н. Пан-ченко – Москва-Майкоп, 2006., 180 с.
7. Рахматуллина З.Я. Мир держится на культуре: философское осмысление: монография. Уфа: РИЦ БашГУ, 2021. – 226 с.
8. О благотворительной деятельности и добровольчестве (волонтерстве) [Электронный ресурс] Феде-ральный закон от 11.08.1995 № 135-ФЗ: Консультант плюс (Дата обращения: 01.12.2023)
<https://ovmf2.consultant.ru/cgi/online.cgi?req=doc&ts=ecJ94VTmew0BhdnO&cacheid=B72C697A372C2B215B9BA77503D3A36A&mode=splus&rnd=0gmns&base=LAW&n=428417&dst=29#3QmV4VTEUczpxosk>

REFERENCES

1. Slovar' inostrannyh slov [Elektronnyj resurs] – Rezhim dostupa: https://dic.academic.ru/dic.nsf/dic_fwords/38122/VOLONTER
2. Ozhegov S.I. Slovar' russkogo yazyka / S.I. Ozhegov. – Moskva: «Sovetskaya enciklopediya»1964, – 900 s.
3. Vsemirnaya deklaraciya dobrovol'cev (prinyata na 11-m Kongresse Mezhdunarodnoj Associacii Dob-rovol'cev, Parizh, 14 sentyabrya 1990 goda. [Elektronnyj resurs] – Rezhim dostupa: http://www.nbchr.ru/pdf/oficial_doc_volonter.pdf.
4. Grazhdanskij kodeks Rossijskoj Federacii, 1994 g.
5. Zakon Rossijskoj Federacii «Ob obrazovanii» ot 10.07.92 №3266-1 (v red, ot 13.01.96).
6. Nastavnichestvo kak process soprovozhdeniya detej i podrostkov «grupp riska». Sbornik nauchno-metodicheskikh materialov /N.V. Kovaleva, I.V.Detkova, A.V. Leont'eva, i dr. /Pod obshchej red. E.N. Pan-chenko – Moskva-Majkop, 2006., 180 s.
7. Rahmatullina Z.YA. Mir derzhitsya na kul'ture: filosofskoe osmyslenie: monografiya. Ufa: RIC BashGU, 2021. – 226 s.
8. O blagotvoritel'noj deyatel'nosti i dobrovol'chestve (volonterstve) [Elektronnyj resurs] Fede-ral'nyj zakon ot 11.08.1995 № 135-FZ: Konsul'tant plyus (Data obrashcheniya: 01.12.2023)
<https://ovmf2.consultant.ru/cgi/online.cgi?req=doc&ts=ecJ94VTmew0BhdnO&cacheid=B72C697A372C2B215B9BA77503D3A36A&mode=splus&rnd=0gmns&base=LAW&n=428417&dst=29#3QmV4VTEUczpxosk>

Информация об авторах

Р.А. Лукманова – аспирант;
И.И. Шайхутдинова – старший преподаватель;
Э.Д. Смирнов – студент.

Information about the authors

R.A. Lukmanova – graduate student;
I.I. Shajhutdinova – Senior Lecturer;
E.D. Smirnov – student.

Алия Руслановна Юнусова¹, Светлана Мансафовна Давлетшина²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*aliya.yunusova.2002@mail.ru*

²*davletshinasm@mail.ru*

*Автор, ответственный за переписку: Алия Руслановна Юнусова,
aliya.yunusova.2002@mail.ru*

ЛИНГВОСТИЛИСТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ФРАНЦУЗСКИХ ПЕСЕННЫХ ТЕКСТОВ

Аннотация. Статья посвящена исследованию лингвостилистических особенностей современных французских песенных текстов и определению их значения в лингвистике. В данной статье также проводится анализ французских песен, выделяются их особенности, выявляются встречающиеся в песенных текстах художественно-выразительные средства и определяется их роль.

Ключевые слова: лингвостилистика, песенный текст, песенный дискурс, креолизованный текст, лингвостилистические особенности, тропы

Aliya Ruslanovna Yunusova¹, Svetlana Mansafovna Davletshina²

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia*

¹*aliya.yunusova.2002@mail.ru*

²*davletshinasm@mail.ru*

Corresponding author: Aliya R. Yunusova, aliya.yunusova.2002@mail.ru

LINGUISTIC AND STYLISTIC FEATURES OF MODERN FRENCH SONG TEXTS

Abstract. The article is devoted to the study of linguistic and stylistic features of modern French song texts and the definition of their meaning in linguistics. This article also analyzes French songs, highlights their features, identifies artistic and expressive means found in song texts and determines their role.

Keywords: linguistic stylistics, song text, song discourse, creolized text, linguistic stylistic features, tropes

В современном мире музыкальная культура играет важную роль в жизни людей. Она оказывает влияние на разные поколения, на их мысли и мировоззрение. Через музыку человек познает окружающий мир. Большой вклад она вносит в науку: биологию, психологию, историю, физику, литературу и лингвистику.

Связь французской песенной культуры и лингвистики достаточно сильная. Через песни выявляются лингвистические и стилистические особенности языка. Исследование этих особенностей способствует лучшему пониманию культурных аспектов, ценностей и идей, которые отражаются в франкоязычной музыке.

Актуальность данной статьи заключается в том, что песенные тексты являются важной частью французского языка, используемого в повседневной жизни, что позволяет раскрыть специфику французского языка и обратить внимание на языковые изменения и тенденции.

Перед началом анализа французских песен и выявления их особенностей, необходимо изучить определение слова "песня" и других связанных с ним понятий. Согласно словарю "Le petit Robert": "*chanson est texte mis en musique, souvent divisé en couplets et refrain, destiné à être chanté*". То есть это текст, положенный на музыку, зачастую разделенный на куплеты и

припев, предназначенный для пения. В отечественном словаре литературоведческих терминов Белокуровой С.П. даны два определения слова «песня»: «небольшое поэтическое произведение, предназначенное для пения» и «жанр лирической или эпической народной поэзии». Таким образом, толкования данного понятия во французском и русском словарях разные. Определение Белокуровой С.П. показывает принадлежность жанра песни к литературе – «поэтическое произведение», во французском же словаре песня определена лишь как «текст» [8], [2].

В процессе изучения песенной культуры лингвистами было введено такое понятие, как «песенный дискурс». По мнению Ю.Е. Плотницкого «Песенный дискурс понимается как родовое понятие по отношению к текстам англоязычных песен, характеризующимся специфическими языковыми особенностями и отражающими «возможный мир» представителей молодого поколения англоязычных стран». Из этого следует, что песенный дискурс – это составная часть культуры любой страны. Песенный дискурс – это своеобразный процесс коммуникации, осуществляемый через песни. Он играет важную роль в воссоздании ценностей и особенностей культуры страны. Коммуникация в данном случае осуществляется через автора музыкального произведения и через исполнителя [6, с. 17].

Песенный текст можно охарактеризовать как креолизованный. Такой текст включает в себе две системы вербальную и невербальную, которые создают одно целое. Вербальная часть в песне – это ее текст, а невербальная – мелодия. В данном случае невербальный компонент (мелодия) способствует более целостному и глубокому пониманию содержания песенного текста. Креолизованные тексты были разделены Е.Е. Анисимовой на 3 группы: тексты с нулевой креолизацией, тексты с частичной креолизацией и тексты с полной креолизацией. В первом случае креолизация полностью отсутствует, во втором случае текст является самостоятельным, без вспомогательного элемента его смысл не теряется. В третьем случае вербальный и невербальный компоненты являются одним целым, без второго элемента понимание содержания не может быть реализовано в полной мере. Существуют сложности при отнесении песни в одну из упомянутых групп, так как некоторые считают, что музыку невозможно отделить от текста песни без потери ее смысла, позиция других же заключается в том, что мелодия не может быть неотделима от песни, то что ее текст может существовать и самостоятельно [5, с. 153].

Для исследования лингвостилистических особенностей французских песенных текстов были взяты музыкальные композиции таких исполнителей как *Barbara Pravi*, *La Zarra*, *Amel Bent*, *Nuit Incolore*, *Indila* за 2019–2023 годы. Взятые песни были проанализированы, были изучены их особенности. Темы данных композиций, в основном, носят философский характер, в них поднимаются проблемы принятия истинного «Я» (*Barbara Pravi – Voilà*), связи прошлого и настоящего (*La Zarra – Évidemment*, *Amel Bent – Ton nom*), противостояния со временем, неуправляемости жизни (*Nuit Incolore – Dépassé*), стремления к пониманию и одобрению со стороны общества (*Indila – Parle à ta tête*), которые являются актуальными для XXI века. Для каждой песни свойственны свои лингвостилистические особенности, которые способствуют передаче их посыла. К таким особенностям относятся тропы и стилистические фигуры, используемые для создания высокой образности в песенных текстах:

1) Эпитет – *son rêve fou* (ее безрассудная мечта), *belles promesses* (прекрасные обещания), *une rose en cristal* (хрустальная роза), *belles lumières* (прекрасные огни), *regard noir* (черный взгляд);

2) Метафора – *je sais pas bien aimer mes contours* (в значении: принятие себя и своих черт), *mon jardin d'enfer* (внутреннее смятение как адский сад), *j'arrose de mes rêves, de mes pleurs* (в значении: поливать свои надежды и мечты слезами), *le temps est assassin* (время как убийца), *je vends demain, j'rachète hier* (желание вернуть прошлое), *on ne peut toucher le ciel du doigt* (невозможность достижения цели), *toutes ces belles promesses que j'entends, c'n'est que du vent* (пустые обещания), *l'orage s'en vient, nuages au loin* (наступающая неприятность), *ça gronde dans ma tête* (чувство внутреннего беспокойства), *que le ciel m'emporte à tout jamais*

(отсутствие желания жить без человека), *mes souvenirs deviennent liquides* (воспоминания становятся изменчивыми), *je suis fait de catacombs* (сравнение внутреннего мира человека с катакомбами, такой же сложный и мрачный), *j'ai le chronomètre dans la tête* (ощущение постоянного давления времени), *j'suis au fond de l'enfer* (сравнение состояния человека с нахождением в аду), *je suis séduit par les fosses* (искушение внутренними недостатками), *j'veux rejoindre la lumière* (стремление к свету, к хорошей, светлой жизни), *je marche seule cachée sous mon ombrelle* (скрытый под зонтом - одинокий), *parle à ta tête* (важность собственных мыслей, необходимость разговора с самим собой), *ça brûle, ça pique et ça monte à la tête* (жжение и покалывание как эмоциональное напряжение), *toutes ces belles lumières et ce tumulte autour de moi, m'embrument et m'enivre d'absinthe* (стремление к идеализированному миру), *je veux vivre que mon cœur brûle* (желание прожить яркую, насыщенную эмоциями жизнь);

3) Антитеза – *dans le bruit et dans le silence* (выражение противоречивых чувств), *je vends demain, j'rachète hier* (противопоставление прошлого и будущего), *c'est toujours trop beau pour être vrai, mais c'n'est jamais trop laid pour être faux* (через антитезу показана стремительность жизни, чередование взлетов и падений), *j'deviens l'ennemi d'ma raison, j'deviens l'ami d'mes pulsions* (через антитезу показаны внутренние изменения человека);

3) Олицетворение – *si le temps devait tout effacer, le cœur retient histoire, les mots m'attendent, une rose en cristal vacille* (с помощью олицетворения песни становятся более выразительными, более точно передают настроения авторов, помогают понять их чувства);

4) Лексический повтор – *voilà, voilà, voilà, voilà qui je suis* (через повтор создается акцент на личности исполнителя или автора), *si j'oublie, si j'oubliais* (повторение одной и той же фразы с различными временными формами для усиления эмоционального воздействия), *parle à, parle à ta tête, parle à, parle à ta tête* (через повтор усиливается эмоциональный оттенок и осуществляется обращение к слушателю);

5) Гипербола – *comme j'en crève* (важность чувства, испытываемого человеком, сильная потребность в достижении цели), *je donnerai tout, sans rien garder sauf ta réalité* (готовность человека отдать все ради достижения цели);

6) Сравнение – *séduit comme Faust, comme l'éclat d'une étoile, comme une rose en cristal, je mourrai comme j'ai vécu* (создание большей образности в песнях, более точное раскрытие образа из песни);

7) Параллелизм – *de vous à moi, de moi à vous* (создание и поддержание определенного ритма песни);

8) Градация – *souffrir, pleurer, danser, aimer à en crever, me voilà dans le bruit et dans la fureur* (усиление эмоционального воздействия на слушателей);

9) Риторическое обращение и риторический вопрос – *Ai-je réussi à chanter, à chanter la Grande France? Mais qu'en est-il si la mémoire s'en mêle? Comment puis-je me perdre autant. Combien de rêves me faudra-t-il pour que les heures s'arrêtent. Depuis quand est-ce que j'ai mal tourné. Je veux aimer savoir pourquoi je suis là, dis-moi pourquoi je suis là. Oh, dites-moi c'que vous en dites* (создание эффекта риторики, создание связи между слушателем и исполнителем).

Из всех художественно-выразительных средств наиболее часто встречающейся оказалась метафора, что способствовало созданию более ярких и точных образов в проанализированных песенных текстах.

Также используются заимствования *j'suis en mode burn out* (Я живу в режиме сгорания). Песня – *Indila, "Parle à ta tête"*. Слово *burn out* – английское. В данном случае этот англицизм вносит в песню оригинальность и разнообразие, выдерживает стиль песни и делает ее уникальной, так как это выделяет ее среди остальных музыкальных композиций.

Кроме того, встречаются топонимы и антропонимы – *Paris, Athènes, Venise, Harlem, Moscou à tes cotés* (стремление к новому опыту); *séduit comme Faust* (сравнение собственной жизни с жизнью литературного героя Фауста, также проходившего через искушения). Данный топоним помогает выразить желания и стремления лирического героя в песне "*Parle*

à ta tête", а антропоним из композиции "*Dépassé*" создает более целостный образ лирического героя через сравнение с литературным героем.

Междометия *me voilà tant pis, voilà* встретились в песне "*Voilà*" Барбары Прави. Они добавили песне экспрессии, создали для нее ритм. Через междометия осуществляется призыв открыться миру, делиться своими историями.

Таким образом, в статье были изучены понятия песни, песенного дискурса и креолизованного текста, что расширяет понимание темы исследования в лингвистике. Также был проведен анализ французских песенных текстов, что позволяет выявить ряд лингвостилистических особенностей. В ходе исследования были выделены различные художественно выразительные средства, использованные в песнях, такие как метафора, эпитет, антитеза, сравнение, парцелляция и другие. Наиболее часто используемой в песенных текстах является метафора. Кроме троп и стилистических фигур, в песенных текстах были выделены и другие особенности. К ним относится использование заимствований, топонимов, антропонимов и междометий. Все эти средства помогают передать эмоциональное состояние исполнителя и усилить эффект от песни, оказываемый на слушателя.

В целом, изучение лингвостилистических особенностей песен вносит большой вклад в лингвистику. Песни позволяют нам понять специфику языка и увидеть его важные аспекты. Выявленные в ходе анализа особенности демонстрируют художественный потенциал языка, его способность к выражению различных эмоций. Они позволяют ощутить глубину и значимость каждого слова и погрузиться в мир, созданный исполнителем.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Байгазиев Д.Т. Песенный дискурс как креолизованный текст // Проблемы Науки. 2016. №27 (69). С. 79-82.
2. Белокурова С.П. Словарь литературоведческих терминов [Электронный ресурс] // Культура письменной речи. Русский язык и литература. URL: <http://grammar.ru/LIT/?id=3.0> (дата обращения: 22.11.23)
3. Зиновьева Г.А. Лукьянова Т.А. Лингвокультурные особенности французского песенного дискурса // Молодежь и наука: проблемы современной филологии и методики преподавания филологических дисциплин: Материалы VIII Международной молодёжной научно-практической конференции. 2019. С. 433-437.
4. Кликушина Т.А., Магомедгаджиева К.Г. Лингвистические и стилистические особенности песенного дискурса Нейтана Фойерштайна // Вестник Таганрогского института имени А. П. Чехова. 2021. №1. С. 172-180
5. Маричев М.Д. Особенности креолизованного текста и его классификация // E-Scio. 2022. №6 (69). С. 150-156.
6. Плотницкий Ю. Е. Лингвостилистические и лингвокультурные характеристики англоязычного песенного дискурса: специальность 10.02.04 "Германские языки": диссертация на соискание ученой степени кандидата филологических наук / Плотницкий Юрий Евгеньевич. – Самара, 2005. – 183 с.
7. Хорошева Е.А., Савина Е.В. Особенности передачи русскоязычного песенного дискурса во французской культуре // Теория языка и межкультурная коммуникация. 2019. №3 (34). С. 256-268.
8. Le Robert : dictionnaire pratique de la langue française [Электронный ресурс] // Internet archive. URL: <https://archive.org/details/lerobertdictionn0000lero/page/n5/mode/2up> (дата обращения: 22.11.23)

REFERENCES

1. Bajgaziev D.T. Pesennyj diskurs kak kreolizovannyj tekst // Problemy` Nauki. 2016. №27 (69). S. 79-82.

2. Belokurova S.P. Slovar` literaturovedcheskix terminov [E`lektronny`j resurs] // Kul`tura pis`mennoj rechi. Russkij yazy`k i literatura. URL: <http://gramma.ru/LIT/?id=3.0> (data obrashheniya: 22.11.23).
3. Zinov`eva G.A. Luk`yanova T.A. Lingvokul`turny`e osobennosti francuzskogo pesennogo diskursa // Molodezh` i nauka: problemy` sovremennoj filologii i metodiki prepodavaniya filologicheskix disciplin: Materialy` VIII Mezhdunarodnoj molodyozhnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. 2019. S. 433-437.
4. Klikushina T.A., Magomedgadzhieva K.G. Lingvisticheskie i stilisticheskie osobennosti pesennogo diskursa Nejtana Fojershtajna // Vestnik Taganrogskogo instituta imeni A. P. Chexova. 2021. №1. S. 172-180
5. Marichev M.D. Osobennosti kreolizovannogo teksta i ego klassifikaciya // E-Scio. 2022. №6 (69). S. 150-156.
6. Plotniczkij Yu.E. Lingvostilisticheskie i lingvokul`turny`e xarakteristiki angloyazy`chnogo pesennogo diskursa: special`nost` 10.02.04 "Germanskije yazy`ki": dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni kandidata filologicheskix nauk / Plotniczkij Jurij Evgen`evich. – Samara, 2005. – 183 s.
7. Xorosheva E.A., Savina E.V. Osobennosti peredachi russkoyazy`chnogo pesennogo diskursa vo francuzskoj kul`ture // Teoriya yazy`ka i mezhkul`turnaya kommunikaciya. 2019. №3 (34). S. 256-268.
8. Le Robert: dictionnaire pratique de la langue française [E`lektronny`j resurs] // Internet archive. URL: <https://archive.org/details/lerobertdictionn0000lero/page/n5/mode/2up> (data obrashheniya: 22.11.23)

Информация об авторах

А.Р. Юнусова – студентка;

С.М. Давлетшина – кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

A.R. Yunusova – a student;

S.M. Davletshina – Candidate of Philological Sciences, associate Professor.

УДК 373.3

Юлия Анваровна Булатова¹, Мутраков Олег Сергеевич²

¹Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия

¹bulaova1982@mail.ru

²mutrakov@rambler.ru

МЕТОДИКА ОБУЧЕНИЯ РЕШЕНИЮ ЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА УРОКАХ МАТЕМАТИКИ В НАЧАЛЬНОЙ ШКОЛЕ

Аннотация. В статье представлено исследование методики обучения решению логических задач на уроках математики в начальной школе. Исследование основано на анализе подходов к определению понятия «логическая задача» и изучении этапов решения таких задач. Авторами изложены основные принципы методики, которые включают активное взаимодействие с текстом задачи, развитие аналитического и логического мышления, использование логических принципов и методов, а также развитие коммуникативных навыков для представления решения.

Ключевые слова: методика обучения, логические задачи, начальная школа, математика

Yuliya A. Bulatova¹, Oleg S. Mutrakov²,

¹Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia

¹bulaova1982@mail.ru

²mutrakov@rambler.ru

TEACHING METHODS FOR SOLVING LOGICAL PROBLEMS IN MATHEMATICS LESSONS IN ELEMENTARY SCHOOL

Abstract. The article presents a study of teaching methods for solving logical problems in mathematics lessons in elementary school. The research is based on the analysis of approaches to the definition of the concept of «logical task» and the study of the stages of solving such problems. The authors set out the basic principles of the methodology, which include active interaction with the text of the problem, the development of analytical and logical thinking, the use of logical principles and methods, as well as the development of communication skills to present the solution.

Keywords: teaching methods, logical tasks, primary school, mathematics

Одной из главных целей современного педагогического процесса является развитие логического мышления, формирование самостоятельности, инициативы и творческого потенциала. Федеральный государственный образовательный стандарт начального общего образования уделяет особое внимание развитию математических навыков у младших школьников. В связи с этим, в учебном предмете «Математика» подчеркивается необходимость программы обучения, которая способствует развитию логического и алгоритмического мышления.

Для того чтобы четко понимать, что подразумевается под понятием «логическая задача», необходимо дать ему определение и рассмотреть подходы к его формулировке различными авторами.

М.В. Шнейдерман говорит, что логическая задача – «это особая информация, которую не только нужно обработать в соответствии с заданным условием, но и хочется это сделать» [10].

Под логической задачей Шатова Н.Д. понимает задачу, где «основным видом деятельности является выявление отношений между объектами задачи, а не нахождение количественных характеристик объекта» [9, с. 22].

«В отличие от других задач, присутствующих в школьном курсе математики, решение логических задач ввиду необычной конструкции их текста, постановки вопроса и зачастую более сложной связи между данными и искомыми трудно алгоритмизируемо. Логические задачи – это задачи, в которых соотношения между данными и искомыми редко поддаются описанию с помощью известных моделей; специфика этих задач такова, что учащиеся испытывают значительные затруднения при краткой записи их условия, при создании алгоритмов решения и использовании» [9, с. 24]. По мнению Шатовой, логические задачи – «это своеобразная «гимнастика для ума», средство для утоления естественной для каждого мыслящего человека потребности испытывать и развивать силу собственного разума и интеллекта в целом» [9, с. 24].

В.А. Далингер, говоря о роли логических задач в обучении математике, относит к таковым те задачи, которые «вызывают у ученика непроизвольный интерес, являющийся следствием необычности сюжета задачи, необычности формы её подачи. Решение таких задач вызывает у учащихся внутренний положительный отклик, развивает у них любознательность. Успешность решения таких задач не должна жестко зависеть от уровня обученности школьников, от овладения ими программного материала» [2, с. 39].

Д.В. Клеменченко относит к логическим задачам те, «при решении которых главное определяющее – это отыскание связей между фактами (часто скрытыми), их сопоставление; установление для достижения поставленной цели цепочки рассуждений, а вот вычисления, построения играют здесь как бы вспомогательную роль» [3, с. 28].

Исходя из представленных определений, мы можем сделать вывод, что каждый автор, давая определения этой категории исходил из разных составляющих задачи: информационной, деятельностной, содержательной, мотивационной и логико-алгоритмической составляющей, что затрагивает процессы восприятия, мышления и деятельности. Следовательно, в методике обучения решению логических задач активно используются стратегии развития критического мышления и логического рассуждения у учащихся. Возникновение данной методики объясняется ролью логического мышления в математике, где оно служит основой для анализа и решения задач.

По мнению профессора Е.С. Канина, одним из ключевых аспектов методики является формирование у учащихся базовых навыков. Данные навыки включают в себя способность внимательно анализировать условия задачи и выделять важные детали, делать логические выводы и рассуждения на основе имеющихся данных, а также выбирать соответствующие стратегии решения [8].

Необходимо обращать внимание на то, что решение логических задач не ограничивается простым воспроизведением шаблонных алгоритмов, а требует творческого и гибкого мышления. Учащимся предоставляется возможность применить различные методы решения задачи, а также активно взаимодействовать с учителем и другими учащимися для обмена идеями и путями решения [1].

Согласно исследованиям советского и российского математика Б.А. Кордемского значимой составляющей методики обучения решению логических задач является использование подхода «от простого к сложному». Учебный процесс начинается с простейших логических задач, где учащиеся могут быстро овладеть базовыми навыками и стратегиями, постепенно переходя к более сложным задачам. Такой подход позволяет формировать постепенное углубление понимания логических основ и развитие мыслительных процессов у учащихся [4].

Такого же мнения придерживается Г.Л. Муравьева и отмечает, что необходимо также активное использование интерактивных методов обучения, таких как групповая работа, дискуссии, решение задач в парах или коллективно. Это способствует развитию

коммуникативных навыков и способности объяснять идеи, а также стимулирует обмен знаниями и опытом между учащимися [5].

В обобщенном виде выделяются следующие этапы решения логических задач в начальной школе [6, 7]:

- 1) Чтение и понимание условия задачи.
- 2) Анализ и выделение ключевых элементов и отношений в задаче.
- 3) Построение логических рассуждений и связей между элементами задачи.
- 4) Формулировка и запись решающих предположений.
- 5) Проверка решения и корректировка в случае ошибок.
- 6) Представление ответа или вывода на основе полученного результата.

Этап чтения и понимания условия задачи является первым и ключевым в решении логической задачи. На данном этапе ученик анализирует текст задачи, выделяет ключевую информацию и осознает требуемые данные. Затем, на этапе анализа и выделения ключевых элементов и отношений, он дифференцирует условие на отдельные составляющие и идентифицирует важные факты и связи. После этого происходит построение логических рассуждений и связей, где ученик использует полученную информацию и применяет логические методы, такие как индукция или дедукция и другие. На следующем этапе ученик формулирует и записывает решающие предположения, основываясь на прошлых шагах и аргументах, поддерживающих его предположение. Далее проверяется решение и, в случае ошибок, оно корректируется. И в конце, ученик представляет окончательный ответ или вывод, объясняя используемые рассуждения и методы.

Описанные выше этапы имеют важное значение для методики обучения решению логических задач на уроках математики в начальной школе. Разделяя решения на отдельные шаги, мы можем добиться развития логического мышления, умения анализировать информацию, формулировать предположения и проверять свое решение, что крайне необходимо для формирования математических навыков у учащихся начальной школы.

В итоге, рассмотренные в данном исследовании подходы к определению понятия логической задачи, ее особенности и этапы решения, помогут учителям в разработке новой или модернизации уже существующей методики решения такого рода задач на уроках математики, что очень важно для современной начальной школы. Логическое мышление в целом и сама практика применения логических операций младшими школьниками является залогом не только успешного обучения, но и их будущей деятельности вне школы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Асмолов А.Г. Формирование УУД в основной школе: от действия к мысли [Текст] / А.Г. Асмолов, Г.В. Буркменская, И.А. Володарская. – М.: 2011.
2. Далингер В.А. Методика обучения математике [Текст] / В.А. Далингер. – Москва: Издательство Юрайт, 2023. – 338 с.
3. Клеменченко Д.В. Задачи по математике для любознательных / Д.В. Клеменченко. М.: Просвещение. 1999. 191 с.
4. Кордемский Б.А. Математическая смекалка. Лучшие логические задачи. Головоломки. Упражнения. / Б.А. Кордемский. М.: АСТ. 2016. 464 с.
5. Муравьева Г.Л. Логические задачи в математическом образовании младших школьников [Текст] / Г.Л. Муравьева, БГПУ, 2019. – 94 с.
6. Ондар Ч.М. Использование логических задач для математического развития младших школьников [Текст] / Ч.М. Ондар, Ч.В. Очур. – Педагогические науки, № 2 (95), 2022. – С. 27-41.
7. Разенкова С.Д. Различные подходы к определению понятия «логическая задача» // Психология, социология и педагогика. 2018. № 5 [Электронный ресурс]. URL: <https://psychology.snauka.ru/2018/05/8588> (дата обращения: 27.10.2023).
8. Сангалова М. Е. Решение логической задачи разными способами и сравнение их эффективности [Электронный ресурс] / М.Е. Сангалова, А.В. Дубова. – Молодой ученый,

№21, 2014. – С. 214-217. – URL: <https://moluch.ru/archive/80/13868/> (дата обращения: 01.10.2023).

9. Шатова Н.Д. Логические задачи как средство развития рефлексивной деятельности учащихся 5-6 классов при обучении математике: автореф. дис. ... канд. пед. наук / Н.Д. Шатова. Омск. 2004. 198 с.

10. Шнейдерман М. В. Метод конструирования логических задач / М.В. Шнейдерман // Научно-методический электронный журнал «Математика в школе». 1998. № 3.

REFERENCES

1. Asmolov A.D. Formatting of the UEA in primary school: from action to thinking [Text] / A.D. Asmolov, G.S. Burkmenskaya, I.A. Volodarskaya. - M.: 2011.

2. Dalinger V. A. Methods of teaching mathematics [Text] / V. A. Dalinger. - Moscow: Yurait Publishing House, 2023. – 338 p.

3. Klemenchenko D.S. Problems in mathematics for the curious / D.S. Klemchenko. M.: View. 1999. 191 P.

4. Kordemsky, B. A. Mathematical assessment. Bare logic problems. Puzzles. Improvements / B.A. Kordemsky. M.: Is. 2016. 464 P.

5. Muravyeva G.L. Logical accents in the mathematical education of younger schoolchildren [Text] / G.L. Muravyeva, BSPU, 2019. - 94 P.

6. Ondar Ch.M. The use of logical inclinations for the mathematical development of younger schoolchildren [Text] / ch.M. Ondar, Ch.S. Okur. – Pedagogical sciences, № 2 (95), 2022. – P. 27-41.

7. Razenkova S.D. Diverse approaches to defining the meaning of a "logical task" / Psychology, sociology and pedagogy. 2018. # 5 [electronic discourse]. URL: <https://psychology.snauka.ru/2018/05/8588> (date of application: 10/27/2023).

8. Sangalova M. Or. The roots of the logical task of various challenges and the comparison of their effectiveness [Electronic resource] / M. Or. Sangalova, A. S. Dubova. - Young Scientist, No.21, 2014. – P 214-217. – URL: <https://moluch.ru/archive/80/13868/> / (date of access: 01.10.2023).

9. Shatova N.D. Logical accents as a means of developing reflex duty, grades 5-6 study in the study of mathematics: abstract of the dissertation of the Candidate of Pedagogical Sciences / N.D. Shatova. Omsk. 2004. 198 p.

10. Schneiderman M.V. Method of constructing logical problems / M.V. Schneiderman // Scientific and methodological electronic journal "Mathematics at school". 1998. № 3.

Информация об авторах

Ю.А. Булатова – студент;

О.С. Мутраков – кандидат экономических наук, доцент.

Information about the authors

Y.A. Bulatova – student;

O.S. Mutrakov – Candidate of Economic Sciences, Associate Professor.

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.

Елена Викторовна Ефимова¹, Оксана Владимировна Гумерова², Гузель Ибрагимовна Калимуллина³, Мария Дмитриевна Григорьева⁴

^{1,2,3,4} *Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумлы, Уфа, Россия*

¹ *efimova_ev74@mail.ru*

² *gumerova_80@mail.ru*

³ *g_kalimullina@mail.ru*

⁴ *masha_mk@mail.ru*

**Автор, ответственный за переписку: Оксана Владимировна Гумерова, gumerova_80@mail.ru*

АНАЛИЗ УРОВНЯ СФОРМИРОВАННОСТИ МЕТОДИЧЕСКИХ КОМПЕТЕНЦИЙ ПЕДАГОГОВ ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ В УСЛОВИЯХ РЕАЛИЗАЦИИ ТРЕБОВАНИЙ ФГОС

Аннотация. В статье представлены результаты теоретического анализа содержания понятия «методическая компетенция». Описано содержание и структура диагностической работы по выявлению уровня методических компетенций. Представлены результаты диагностики педагогов Луганской народной республики, показаны выявленные профессиональные дефициты в области методической деятельности.

Ключевые слова: методические компетенции, профессиональная деятельность учителя, педагогическая диагностика.

Благодарности: работа выполнена в рамках государственного задания №073-03-2023-010 по теме «Научно-методическое сопровождение деятельности образовательных организаций Донецкой и Луганской народных республик в части развития методических компетенций педагогов».

Efimova Elena¹, Gumerova Oksana², Kalimullina Guzel³, Grigoreva Maria⁴

^{1,2,3,4} *Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹ *efimova_ev74@mail.ru*

² *gumerova_80@mail.ru*

³ *g_kalimullina@mail.ru*

⁴ *masha_mk@mail.ru*

**Corresponding author: Gumerova Oksana, gumerova_80@mail.ru*

ANALYSIS OF THE LEVEL OF FORMATION OF METHODOLOGICAL COMPETENCIES OF TEACHERS OF THE LUGANSK PEOPLE'S REPUBLIC IN THE CONDITIONS OF IMPLEMENTATION OF GEF REQUIREMENTS

Abstract. The article presents the results of a theoretical analysis of the content of the concept of “methodological competence”. The content and structure of diagnostic work to identify the level of methodological competencies is described. The results of diagnostics of teachers of the Lugansk People's Republic are presented, and the identified professional deficiencies in the field of methodological activities are shown.

Keywords methodological competencies, professional activities of teachers, pedagogical diagnostics.

Acknowledgments: the work was carried out within the framework of the state instruction No. 073-03-2023-010 on the topic "Scientific and methodological support of the activities of educational organizations of the Donetsk and Lugansk People's Republics in terms of the development of methodological competencies of teachers."

Процессы модернизации российской системы образования все больше актуализируют проблему эффективности педагогического труда и качества подготовки учителя. В этом направлении одной из ключевых тенденций научных исследований в педагогике становится поиск методов диагностики и развития методических компетенций педагога.

В современной педагогической науке сложилось неоднозначное отношение к понятиям «методические компетенции» и «методическая компетентность». Так Клименко Т.К. рассматривает методическую компетентность как вид профессиональной деятельности, систему знаний, умений и навыков, необходимых для успешного осуществления профессиональной деятельности [2]. В свою очередь Малова И.Е. [3] определяет методическую компетентность как процесс овладения педагогом системой компонентов: знаний, умений, навыков, с учётом индивидуальных качеств личности.

Методические компетенции учителя отражают его ценностные ориентиры, готовность к творческой самореализации в своей профессиональной деятельности. В Федеральных государственных образовательных стандартах высшего образования в части требований к результатам освоения образовательных программ методические компетенции как отдельная группа не выделены. Однако, проведенный анализа показывает, что они включают в себя такие группы компетенций как:

- разработка основных и дополнительных образовательных программ;
- построение воспитывающей образовательной среды;
- контроль и оценка формирования результатов образования;
- психолого-педагогические технологии в профессиональной деятельности;
- научные основы педагогической деятельности.

Все это подтверждает интегральную природу данного понятия и предполагает комплексный подход к диагностике методических компетенций педагога. Мы согласны с Бубновой И.С. [1] в том, что методическую компетентность следует рассматривать как интегративную характеристику личности педагога, отражающую системный уровень владения методическими знаниями, умениями диагностировать результаты достижения цели обучения, проектировать методики и технологии обучения, осваивать инновационные технологии, отбирать инновационное содержание обучения, проводить мониторинг результатов обучения и качества образовательной деятельности.

На основании вышесказанного в Башкирском государственном педагогическом университете им. М. Акмуллы разработана и реализуется комплексная диагностика профессиональных дефицитов педагогов, одним из элементов которой является оценка уровня методических компетенций. Для этих целей на основе требований Профессионального стандарта «Педагог (педагогическая деятельность в сфере дошкольного, начального общего, основного общего, среднего общего образования) (воспитатель, учитель)» были разработаны специальные диагностические задания, представляющие собой методические задачи (кейсы), ориентированные на оценку готовности учителя к выполнению трудовых действий в рамках обобщенной трудовой функции А «Педагогическая деятельность по проектированию и реализации образовательного процесса в образовательных организациях дошкольного, начального общего, основного общего, среднего общего образования» (трудовая функция «Обучение», «Развивающая деятельность») в части владения методическими компетенциями.

В основу отбора содержания данных заданий легло понимание того, что успешность учебной деятельности обучающихся зависит от умения учителя организовать процесс обучения с учетом психологических особенностей и возможностей школьника, знания и готовности использовать современные технологии обучения. Учитель должен владеть всеми компонентами дидактической системы общего образования:

- ставить цели учебного занятия в соответствии с требованиями ФГОС ООО, ФГОС СОО, примерной образовательной программой по учебному предмету;

- конструировать и организовывать процесс обучения (в том числе и для лиц с ОВЗ) с использованием современных информационно-коммуникационных технологий;
- осуществлять контроль и оценку образовательных результатов.

При разработке заданий, оценивающих методические компетенции учителя, учитывались традиции российской системы образования и приоритетность роли тех или иных компетенций учителя в образовательном процессе.

Диагностические материалы содержали восемь методических задач в виде тестовых заданий разных видов. Методические задания, позволяют оценить владение учителем методическими компетенциями, необходимыми для выполнения закрепленными профессиональным стандартом «Педагог» трудовыми действиями, осуществляемыми в процессе профессиональной деятельности по обучению и воспитанию обучающихся в соответствии с федеральными образовательными стандартами общего образования и основными образовательными программами.

Задания распределены в 3 блока, в соответствии с основными компонентами процесса обучения:

- блок «Целеполагание» (определение целей, задач, образовательных результатов) включает два задания;
- блок «Обучение» (формы, методы, приемы, технологии, средства, индивидуализация обучения) включает четыре задания (из них два задания – на оценку базовых методических компетенций, одно задание – на оценку ИКТ компетенций, одно задание – на оценку компетенций, необходимых для организации обучения лиц с ОВЗ).
- блок «Оценка и контроль» (критериальное оценивание, формы и виды контроля) включает задания.

Все задания распределены по уровням сложности: базовый (три задания), повышенный (четыре задания), высокий (одно задание). Каждое задание оценивалось от двух до четырех баллов в зависимости от уровня сложности. Максимальное количество баллов, которые можно было получить за выполнение методической части диагностической работы равно 22. Диагностика осуществлялась с использованием онлайн-платформы <https://platforma.bspu.ru/>.

Данная диагностика была многократно успешно апробирована в общеобразовательных организациях Республики Башкортостан. В 2023 году с ее помощью в рамках государственного задания по проекту «Научно-методическое сопровождение деятельности образовательных организаций Донецкой и Луганской Народных Республик в части развития методических компетенций педагогов» был проведен мониторинг профессиональных дефицитов учителей ЛНР в области методической деятельности.

В диагностике приняли участие 47 педагогов, работающих общеобразовательных организациях ЛНР:

- ГОУ ЛНР "Краснолучская школа №29 им. героя Советского Союза Сафы Хузямовича Хасанова" (13 человек);
- ГОУ ЛНР "Петровская школа №22 им. генерал-майора М.М.Шаймуратова" (34 человека).

Диагностика осуществлялась по 13 предметным линиям: английский язык, биология, география, информатика, история, литература, математика, русский язык, технология, физика, физическая культура, химия и преподавание в начальных классах. Основу контингента участников диагностики составили учителя начальных классов. Средний стаж профессиональной деятельности педагогов составил 21 год.

В целях объективного анализа результатов диагностики было выделено пять уровней владения методическими компетенциями: низкий, удовлетворительный, базовый, повышенный, высокий. На рисунке 1 показано распределение учителей-предметников по уровням владения методическими компетенциями.

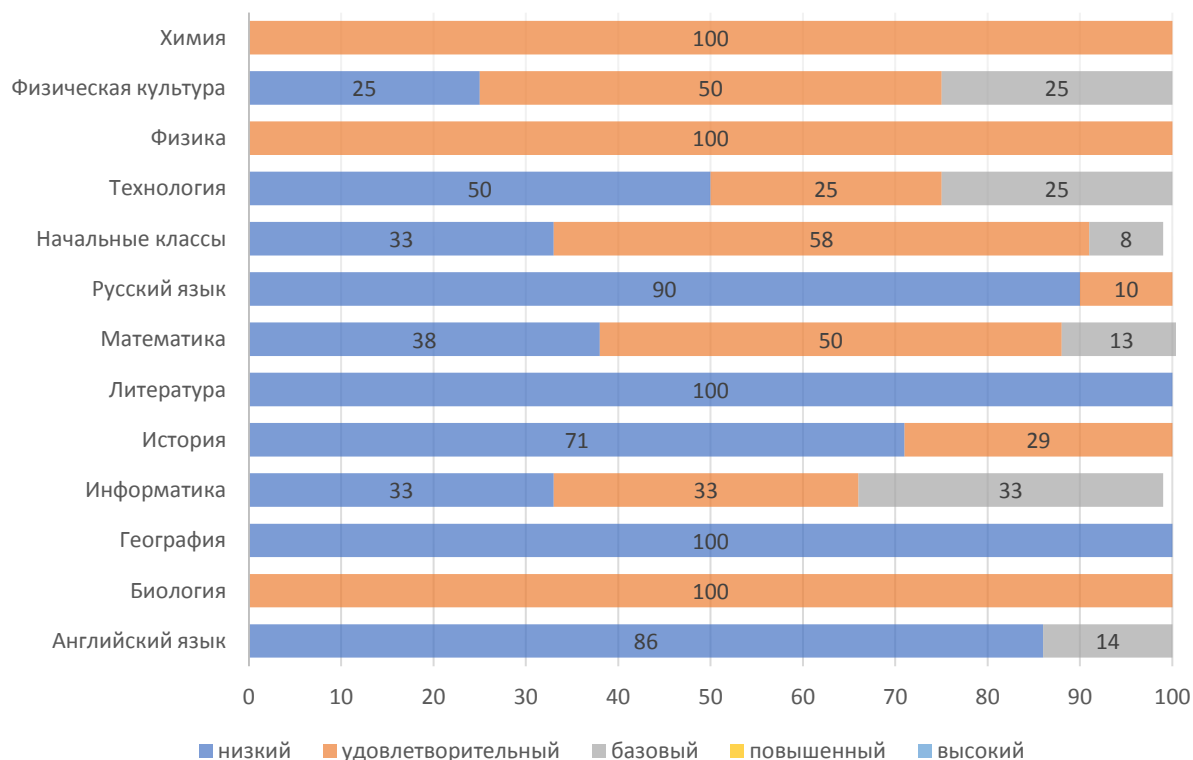


Рис. 1. Распределение педагогов – участников диагностики по уровням владения методическими компетенциями

Анализ показывает, что большая часть педагогов владеет методическими компетенциями на низком и удовлетворительном уровнях. Базового уровня достигли 33% учителей информатики, по 25% учителей физической культуры и технологии, 14% учителей английского языка, 13% учителей информатики, 8% учителей начальных классов. Повышенного и высокого уровней владения методическими компетенциями не достиг никто.

Основная цель диагностики – выявление профессиональных дефицитов педагогов в области методической деятельности, т.е. определение проблемного поля педагога, препятствующего его эффективной профессиональной деятельности. Результаты показывают, что профессиональные дефициты в той или иной степени выявлены у 100% продиагностированных. Перечень выявленных дефицитов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Профессиональные дефициты педагогов ЛНР в области методической деятельности

№ п.п.	Наименование профессионального дефицита	Доля педагогов с выявленным дефицитом
1.	Постановка целей и задач обучения в соответствии с требованиями ФГОС и примерной образовательной программой по учебному предмету	91%
2.	Знание базовых основ методики обучения по учебному предмету	85%
3.	Знание электронных образовательных ресурсов, сервисов и средств обучения, их функционала и возможностей использования в учебном процессе	73%
4.	Понимание особенностей взаимодействия с ребенком с ОВЗ согласно его нозологии. Использование базовых дефектологических знаний при организации обучения	99%
5.	Осуществление объективного оценивания результатов выполнения работ на основе установленных критериев	94%

Анализ показывает, что наибольшие затруднения для педагогов вызывают методика работы с детьми, имеющими отклонения и методика диагностирования и оценки результатов образовательного процесса. При этом все выявленные профессиональные дефициты, на наш взгляд, связаны с общей проблемой интеграции педагогов новых субъектов РФ в российское образовательное пространство.

Эффективное решение данной проблемы мы видим в реализации комплекса мероприятий, важнейшим из которых должна стать персонифицированная система повышения квалификации и профессионального развития личности педагогов, содержание которой будет адресно направлено на устранение выявленных профессиональных дефицитов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Бубунова И.С. Методическая компетентность педагога: сущность и диагностика // Педагогическая перспектива. - 2021. - № 3. - С. 77–85.
2. Клименко Т.К. Формальное, неформальное, информальное образование в условиях современной цифровой дидактики // Цифровая дидактика: новые возможности для педагога будущего: монография. - Чита: ЗабГУ, 2019. - С. 12–30.
3. Малова И.Е. Сущность и уровни методической компетентности учителя математики // Ярославский педагогический вестник. - 2006. - №4 (49). - С. 107–109.

REFERENCES

1. Bubnova I.S. Methodological competence of a teacher: essence and diagnostics // Pedagogical perspective. 2021; 3: 77– 85. (In Russ.).
2. Klimenko T.K. Formal, informal, informational education in the conditions of modern digital didactics. In: Tsifrovaya didaktika: novyye vozmozhnosti dlya pedagoga budushchego: monografiya. Chita: ZabGU; 2019, pp. 12–30. (in Russ.).
3. Malova I.E. The essence and levels of methodological competence of a mathematics teacher. Yaroslavskiy pedagogicheskiy vestnik. 2006; 4(49): 107–109. (in Russ.).

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»;

Е.В. Ефимова – кандидат педагогических наук, доцент, старший научный сотрудник.

М.Д. Григорьева – младший научный сотрудник.

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";

E.V. Efimova – PhD in Pedagogical sciences, docent, senior researcher.

M.D. Grigoreva – junior researcher.

Лина Фанильевна Ишметова

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение Атепцевская средняя общеобразовательная школа, Наро-Фоминск, Россия, lina_happy@mail.ru

РАЗВИТИЕ ИНЖЕНЕРНОГО МЫШЛЕНИЯ У ОБУЧАЮЩИХСЯ НА СТУПЕНИ ОСНОВНОГО ОБЩЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Аннотация. Динамично меняющиеся тренды и направления социально-экономического развития нашей страны неизбежно выдвигают новые требования к содержанию и технологиям обучения на различных ступенях школьного образования. В статье рассматриваются актуальность и психолого-педагогические условия развития инженерного мышления обучающихся на ступени основного общего образования. Цель статьи заключается в обосновании роли и возможностей математического знания в развитии инженерного мышления и формировании интереса обучающихся к инженерно-техническим специальностям как перспективному направлению последующей профессиональной и личностной самореализации.

Ключевые слова: инженерное мышление, основное общее образование, педагогические условия развития

Lina F. Ishmetova

Municipal budgetary educational Institution Ateptsevskaya Secondary School, Naro-Fominsk, Russia, lina_happy@mail.ru

THE DEVELOPMENT OF ENGINEERING THINKING AMONG STUDENTS AT THE STAGE OF BASIC GENERAL EDUCATION

Abstract. Dynamically changing trends and directions of socio-economic development of our country inevitably put forward new requirements for the content and technologies of education at various levels of school education. The article examines the relevance and psychological and pedagogical conditions for the development of engineering thinking of students at the stage of basic general education. The purpose of the article is to substantiate the role and possibilities of mathematical knowledge in the development of engineering thinking and the formation of students' interest in engineering and technical specialties as a promising area of subsequent professional and personal self-realization.

Keywords: engineering thinking, basic general education, pedagogical conditions of development

Введение. В настоящее время важнейшим условием развития экономики страны является обеспечение высокого качества образования в процессе подготовки инженерно-технических кадров. Эту проблему, от решения которой зависит будущее России, неоднократно озвучивал президент Российской Федерации В.В. Путин: «Сегодня лидерами глобального развития становятся те страны, которые способны создавать прорывные технологии и на их основе формировать собственную мощную производственную базу. Качество инженерных кадров становится одним из ключевых факторов конкурентоспособности государства и, что принципиально важно, основой для его технологической, экономической независимости» [3].

Имеющиеся в научных публикациях данные и опыт подготовки инженерно-технических кадров в средних специальных и высших учебных заведениях [2,4,6] позволяют говорить о том, что без ранней профессионализации ещё на этапах школьного обучения, без целенаправленной работы по формированию среды для продвижения технического

творчества и изобретательства, без развития инженерного мышления, как базовой готовности выбора профессий технического и технологического профилей выпускниками школ, решение проблемы качества инженерных кадров может занять продолжительное время.

Вопросы, связанные с повышением инженерно-технических компетенций специалистов отдельной отрасли экономики или страны в целом, становились особенно актуальными, когда возникала объективная потребность, обусловленная переходом на новый технологический этап социально-экономического развития общества. О.Н. Абрамова, делая ретроспективный анализ данной тенденции, ссылаясь на проведённые исследования, говорит о том, что эрудиция и элементарная компетенция в технических сферах современных школьников значительно ниже, чем в 40–50 гг. прошлого столетия, так как тогда было много студентов, которые хотели получить инженерное образование. Это было связано с потребностью общества к восстановлению и развитию народного хозяйства. По истечению времени ситуация стала меняться в худшую сторону. Потребность к техническим специальностям резко упала, на первое место вышли профессии, никак не связанные с технической деятельностью, но развитие общества заставляет нас постепенно сделать шаг к изменению этой тенденции [1].

Не секрет, что сегодня в технические средне специальные и высшие учебные заведения приходят абитуриенты со слабо сформированными техническими и исследовательскими способностями, с недостаточным уровнем школьной подготовки по фундаментальным дисциплинам, с невысоким уровнем развития метапредметных компетенций.

Цель статьи – обоснование роли и возможностей математического знания в развитии инженерного мышления и формировании интереса обучающихся к инженерно-техническим специальностям как перспективному направлению последующей профессиональной и личностной самореализации.

В отечественной и зарубежной научной литературе представлены достаточно различающиеся понятия инженерного мышления. Целостный их анализ и рассмотрение могут стать предметом отдельной научной статьи. В своей работе мы остановились на определении, которое было вынесено на обсуждение А.П. Усольцевым и Т.Н. Шамало: «Инженерное мышление – мышление, направленное на обеспечение деятельности с техническими объектами, осуществляемое на когнитивном и инструментальном уровнях и характеризующееся как политехническое, конструктивное, научно-теоретическое, преобразующее, творческое, социально-позитивное» [5; 6].

Многолетний опыт педагогической работы с детьми показывает, что современным молодым людям недостаточно видеть и использовать что-то, разработанное и придуманное кем-то. Современное поколение хочет участвовать в разработках, творить, конструировать и, главное, – видеть и оценивать результаты своей деятельности. Таким образом, возникает противоречие между социальным заказом, личностной мотивированностью школьников и отсутствием системной учебно-методической работы по формированию инженерного мышления в процессе обучения математике.

В рамках деятельностного подхода, разработанного отечественными психологами А.Н. Леонтьевым, П.Я. Гальпериным, Н.Ф. Талызиной особое значение в формировании учебной инженерной деятельности придается созданию ориентировочных основ действий всех типов посредством демонстрации образцов, сообщения алгоритмов и т.д. Однако в качестве основного ориентира третьего типа выступают методологические знания – законы развития техники, концептуальные системы естественных наук и др.

Данный подход нашёл своё воплощение в Программе развития инженерного мышления обучающихся средствами научно-технического творчества. В основу Программы развития были положены идеи, отраженные в стратегических документах развития системы образования нашей страны:

Федеральный закон «Об образовании в Российской Федерации» от 29.12.2012 № 273-ФЗ.

Федеральный проект «Цифровая образовательная среда» (п. 4.4 паспорта национального проекта «Образование», утв. президиумом Совета при Президенте РФ по стратегическому развитию и национальным проектам, протокол от 24.12.2018 № 16).

Стратегии развития информационного общества в Российской Федерации на 2017 - 2030 годы, утвержденная указом Президента РФ от 09.05.2017 № 203.

Проект «Школа Минпросвещения».

Техническая картина мира определяется совокупностью научной и технической информации, которой оперирует современная цивилизация на основе развития инженерно-технических знаний, культурных методов технического творчества, а также понятийных категорий теории техники.

Научно-технический и социальный прогресс напрямую зависят от деятельности технических специалистов. Именно от инженеров как творцов новой техники и социальных технологий зависит качество жизни в нашей стране.

Разработка и внедрение сложных технических систем требует сегодня от инженера и высокого уровня технической подготовки, и развитого абстрактного мышления, позволяющего понимать и учитывать широкие междисциплинарные связи при построении конкретной технической системы.

Важнейшая задача современной школы – выпустить в жизнь молодого человека, который сможет в процессе профессионализации стать техническим специалистом, реализовать «инженерное мышление» [6].

По нашему мнению, в ситуации настоящего времени, чтобы обеспечить в дальнейшем эффективный инженерный труд, необходимо уже в период школьного обучения передать обучающемуся определенный набор практических основ, специальных средств, методов и знаний технико-технологического порядка, а также выработать первичные навыки и умения оперировать этими знаниями.

Учащихся необходимо готовить к решению технических задач с неопределенной зоной поиска или возможностью многовариантных решений. А главное, с нашей точки зрения, важно строить работу на уроках информатики и математики в непрерывном сочетании и взаимодействии умственных и практических действий.

Понимая, что инженерное мышление характеризуется тем, что оно всегда направлено на созидание, а решаемые проблемы имеют социальное значение (повысить производительность, обезопасить и облегчить условия работы), мы для формирования этого качества стремимся использовать в учебном процессе материал из истории математики и информатики, истории технических изобретений. Это не только расширяет кругозор обучающихся, но и выступает значимым фактором мотивации на возможность и реальность проявления себя в инженерно-техническом творчестве и изобретательстве.

Учащимся можно предложить большой спектр сообщений, рефератов, исследований, связанных с изучением и освещением влияния изобретений на жизнь человека, встреч с людьми, профессионально работающими в области технических инноваций, экскурсий на инновационные предприятия. Важным моментом является дополнение учебного материала по информатике и математике сведениями об инновациях в нашей стране и регионе (в частности, Московской области), об известных изобретателях в своей области и их вкладе в развитие державы и человечества в целом. Такие сведения вызывают у школьников чувство гордости за своих земляков, уважения к своему Отечеству, позволяют осознать то, что творчество, изобретательство являются необходимым условием успешного развития страны, значимым и востребованным для региона, и повышают мотивацию к подобного рода деятельности.

Выводы. Мы понимаем, что развитие инженерного мышления должно начинаться с периода дошкольного детства и потом уже в более систематизированном виде продолжиться на различных уровнях школьного образования. Однако, по нашему мнению, эта задача

должна решаться комплексно, то есть не только при изучении предметов естественно-математического цикла, но и при изучении гуманитарных дисциплин. Именно консолидация различных знаний и опыта позволяет сформировать личность обучающегося, готовую и способную полноценно включаться в трансформационные процессы, происходящие в условиях перехода на новые технологические решения, связанные с развитием искусственно интеллекта, нано- и биотехнологий, с интенсификацией робототехники, информационных и IT-технологий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абрамова О.Н. Развитие инженерного мышления школьников [Электронный ресурс] / О. Н. Абрамова // Текст: непосредственный // Молодой ученый. – 2021. – № 15 (357). – С. 301-303. – Режим доступа: <https://moluch.ru/archive/357/79877/>
2. Галатонова Т.Е. Стань инженером. [Текст]: книга по техническому творчеству для детей и взрослых / Т.Е. Галатонова; – М.: КТК «Галактика», 2020. – 120 с.: ил.
3. Путин, В.В. Вопросы модернизации инженерного образования и качества подготовки технических специалистов / стенографический отчёт о заседании Совета при Президенте по науке и образованию [Электронный ресурс] / В.В. Путин // Выступление на заседании Совета по науке и образованию 23 июня 2014 года, Москва, Кремль. – Режим доступа: <http://www.special.kremlin.ru/events/president/news>
4. Ребро И.В. Формирование инженерного мышления в процессе организации профессиональной ориентации у школьников [Электронный ресурс] / И.В. Ребро, Д.А. Мустафина, Г.А. Рахманкулова, О.Ф. Абрамова, Е.А. Перевалова, Т.А. Матвеева, Н.А. Соколова // Современные проблемы науки и образования. – 2019. – № 3. – Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=28830>
5. Усольцев А.П., Шамало Т.Н. О понятии «Инженерное мышление» / А.П. Усольцев, Т.Н. Шамало // Формирование инженерного мышления в процессе обучения [Текст]: материалы междунар. науч.-практ. конф. (Екатеринбург, Россия, 7-8 апреля 2015 г.) / Урал. гос.пед.ун-т; отв. ред. Т.Н. Шамало. – Екатеринбург: [б.и.], 2015. – С. 3-9.
6. Шустова Т.Н. Формирование инженерного мышления школьников сегодня как залог эффективного экономического развития страны завтра [Текст] / Т. Н. Шустова, Т.Б. Падерина // Образовательная среда сегодня: стратегии развития: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. (Чебоксары, 11 дек. 2015 г.) / ред.: О. Н. Широков [и др.]. – Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс», 2015. – № 3 (4). – С. 350–353.

REFERENCES

1. Abramova O.N. Development of engineering thinking of schoolchildren [Electronic resource] / O. N. Abramova // Text: direct // Young scientist. – 2021. – № 15 (357). – pp. 301-303. - Access mode: <https://moluch.ru/archive/357/79877/>
2. Galatonova, i.e. Become an engineer. [Text]: a book on technical creativity for children and adults / T.E. Galatonova; – M.: CPC "Galaktika", 2020. – 120 p.: ill.
3. Putin V.V. Issues of modernization of engineering education and the quality of training of technical specialists / Verbatim report on the meeting of the Presidential Council for Science and Education [Electronic resource] / V.V. Putin // Speech at the meeting of the Council for Science and Education on June 23, 2014, Moscow, Kremlin. – Access mode: <http://www.special.kremlin.ru/events/president/news>.
4. Rebro I.V. Formation of engineering thinking in the process of organizing professional orientation among schoolchildren [Electronic resource] / I.V. Rebro, D.A. Mustafina, G.A. Rakhmankulova, O.F. Abramova, E.A. Perevalova, T.A. Matveeva, N.A. Sokolova // Modern problems of science and education. – 2019. – №3. – Access mode: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=28830>.
5. Usoltsev A.P., Shamalo, T.N. On the concept of "Engineering thinking" / A.P. Usoltsev, T.N. Shamalo // Formation of engineering thinking in the learning process [Text]: materials of the

international scientific and practical conference. (Yekaterinburg, Russia, April 7-8, 2015) / Ural State Pedagogical University; ed. by T.N. Shamalo. Yekaterinburg: [B.I.], 2015. – pp. 3-9.

6. Shustova T.N. Formation of engineering thinking of schoolchildren today as a guarantee of effective economic development of the country tomorrow [Text] / T. N. Shustova, T. B. Paderina // Educational environment today: development strategies: materials of the IV International. scientific and practical conference (Cheboksary, 11 Dec. 2015) / ed.: O.N. Shirokov [et al.]. – Cheboksary: Central Nervous System "Interactive plus", 2015. – № 3 (4). – pp. 350-353.

Информация об авторе

Л.Ф. Ишметова – учитель математики и информатики Муниципального бюджетного общеобразовательного учреждения Атепцевская средняя общеобразовательная школа Наро-Фоминского городского округа.

Information about the author

L.F. Ishmetova – is a teacher of mathematics and computer science at the Municipal budgetary educational institution Ateptsevskaaya secondary school of Naro-Fominsk city district.

Данил Ильич Клюка¹, Гульнара Таскировна Лихачева²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*klyuka04@list.ru*

²*gulnara2369@mail.ru*

Автор, ответственный за переписку: Данил Ильич Клюка, klyuka04@list.ru

ЗАБОТА О ФИЗИЧЕСКОМ ЗДОРОВЬЕ СТУДЕНТОВ НА ИНДИВИДУАЛЬНОМ ГРАФИКЕ ОБУЧЕНИЯ

Аннотация. Исследование анализирует проблему снижения физической активности среди студентов, обучающихся по индивидуальному графику обучения (ИГО). Исследование подчеркивает важность внедрения дистанционного обучения и индивидуальных траекторий обучения для поддержания физической активности и общего здоровья студентов.

Ключевые слова: Физическая активность, индивидуальный график обучения (ИГО), дистанционное обучение (ДО), здоровье студентов, студенты.

Danil Ilyich Klyuka¹, Gulnara Taskirovna Likhacheva²

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Russia*

¹*klyuka04@list.ru*

²*gulnara2369@mail.ru*

Corresponding author: Klyuka Danil Ilyich, klyuka04@list.ru

TAKING CARE OF THE PHYSICAL HEALTH OF STUDENTS ON AN INDIVIDUAL TRAINING SCHEDULE

Abstract. The study analyzes the problem of reducing physical activity among students enrolled in an individual training schedule (ITS). The study highlights the importance of introducing distance learning and individual learning paths to maintain physical activity and overall health of students.

Keywords: Physical activity, individual training schedule (ITS), distance learning (DL), student health, students

Актуальность. В настоящее время уровень жизни среднего слоя населения снижается из-за распространения высоких стандартов жизни, развития платных образовательных услуг и увеличения безработицы. Эта ситуация заставляет студентов активно искать возможности для трудоустройства [1], в связи с этим студентам может быть затруднительным, посещение занятий в учебных заведениях в привычном формате. В таком случае, студенты имеют возможность перейти на индивидуальный график обучения (ИГО), который обеспечивает гибкость и позволяет им адаптировать учебный процесс к своим жизненным обстоятельствам. На основе этих входных данных была сформулирована следующая цель исследования: изучить влияние индивидуального графика на качество здоровья студентов.

Несмотря на то, что ИГО и предоставляет гибкость, он может также привести к снижению физической активности студентов. Так как оптимальные возможные режимы двигательной активности, ориентированы на укрепление здоровья и повышение как умственной, так и физической работоспособности. В то же время, в контексте ИГО у студентов отсутствует принудительный стимул посещения занятий по физической культуре. В результате этого, у студентов нередко наблюдается выраженный дефицит самодисциплины, что может оказать негативное воздействие на их физическое и психическое здоровье [2]. Одной из проблем, с которой сталкиваются студенты, является

остеохондроз, вызванный продолжительными периодами сидения и недостатком физической активности. Более того, такой образ жизни может предрасполагать к развитию иных заболеваний, таких как ожирение, проблемы с сердечно-сосудистой системой и даже депрессия. Недостаток физической активности также может сказываться на общем тоне организма и умственной активности студентов [3].

Параллельно с этим, в поисках физической активности и улучшения физического состояния, многие студенты предпринимают инициативу по занятиям в тренажерных залах. Однако стоит отметить, что подобные занятия часто связаны с выполнением силовых упражнений, проводимых в отсутствие квалифицированного тренера. Это сопряжено с непосредственными последствиями, такими как неконтролируемая интенсивность нагрузок и отсутствие учета индивидуальных противопоказаний, что, в свою очередь, способствует значительно повышенному риску получения спортивных травм [2].

Для решения данной проблемы использовался анализ литературы, охватывающий актуальные исследования и публикации в данной области. В частности, в статье [4] рассматривается решение данной проблематики, которое предполагает ряд мер:

Пересмотреть организацию высшего профессионального образования так, чтобы каждый студент имел возможность настраивать индивидуальную траекторию освоения (ИТО) образовательного материала по дисциплине «Физическая культура».

Включение дистанционного обучения (ДО), которое в совокупности с индивидуальной траекторией освоения образовательного материала позволит студенту эффективно усвоить материал.

Это решение обеспечит гибкость и доступность обучения, способствуя поддержанию физической активности студентов и улучшению их общего здоровья, ведь в таком случае активная позиция будет оставлена за преподавателем, который сможет лично контролировать процесс обучения студента.

Важный фактор оптимизации двигательной активности – самостоятельные занятия студентов физическими упражнениями. Утренняя гимнастика, физкультурная микро-пауза в учебном труде с использованием специально направленных упражнений, скандинавская ходьба (вид оздоровительной ходьбы со специально разработанными палками), которое является эффективным и легким способом улучшить физическое состояние и функциональные возможности студента.

Такая методика образования сможет стать источником дополнительной мотивации, физического самовоспитания, поскольку именно преподаватель, а не система дистанционного обучения, осуществляет текущую и промежуточную аттестацию студентов.

Основными организационными формами, в случае обучения студента на ИГО с включением ДО и ИТО, включенными в практику, являются: работа с электронными учебниками, просмотр видео-лекций и презентаций, а также изучение как печатных, так и электронных учебно-методических материалов [5]. Но при этом, для того чтобы самостоятельная работа студента была правильно организована и позволяла максимально эффективно усваивать материал, обучающие должны иметь возможность получать консультации от преподавателя в течение учебного года, как в формате личных встреч, так и в письменной форме.

Высокая эффективность экспериментальной учебной программы для вузов с дистанционным обучением (ДО) подтверждена положительным воздействием на физическое и психофизиологическое состояние студентов [5]. Отмечается, что осознанные самостоятельные занятия способствуют лучшему осваиванию материала, так как дистанционное обучение, консультации преподавателя по физической нагрузке дает возможность студентам обучаться самостоятельно, самим искать информацию, следовательно лучше ее обрабатывать и усваивать, также ДО позволяет увеличить общее время занятий физическими упражнениями, так как студент не ограничен временем занятия [7].

Также для эффективного контроля за выполнением спортивных заданий и тренировок, предлагается: для каждого студента скорректировать программу физической подготовки с учетом ИГО, предоставить отобранные методические материалы, а также составить индивидуальное домашнее задание. Контроль может осуществляться непосредственно с использованием информационных средств. Присылать домашнее задание преподавателю через социальные сети или приложение в виде видеозаписей или фотографий. В данном контексте, студентам рекомендуется оставаться в контакте с преподавателем, строго придерживаться правил безопасности, серьезно относиться к домашним заданиям и вести «дневник здоровья» [6].

Вывод данного исследования подчеркивает актуальность проблемы снижения физической активности среди студентов, обучающихся по индивидуальному графику обучения (ИГО), в условиях современного общества, где снижение уровня жизни, распространение высоких стандартов жизни и увеличение безработицы могут усложнить доступ к традиционным формам обучения. Исследование показало, что ИГО, хотя и обеспечивает гибкость в организации учебного процесса, также может иметь негативные последствия для физического и психического здоровья студентов.

Анализ выявил, что недостаток физической активности может привести к различным проблемам, включая остеохондроз, ожирение, нарушения сердечно-сосудистой системы, велик риск варикозного расширения вен. Поиск физической активности вне учебной среды может также повлечь за собой повышенный риск получения спортивных травм.

Для решения данной проблемы рекомендуется пересмотреть организацию высшего образования, включая использование дистанционного обучения (ДО) и индивидуальной траектории освоения учебного материала (ИТО), что позволит студентам эффективнее усваивать учебный материал и одновременно поддерживать физическую активность. Контроль за выполнением заданий и тренировок с использованием информационных средств также способствует поддержанию связи между студентами и преподавателями, что может оказать позитивное воздействие на мотивацию студентов и их физическое здоровье. Но собрать на одновременное виртуальное занятие студентов, находящихся на различных спортивных площадках, в разных странах с различными часовыми поясами, оказывается практически невозможно.

Таким образом, разработанные в ходе исследования рекомендации и методики могут содействовать улучшению физического и психического здоровья студентов, обучающихся по ИГО, и обеспечивать более эффективный учебный процесс. Осваивая значительную часть учебного материала самостоятельно, студент может его понять и выучить. Но процесс обучения не будет завершенным без совершенствования собственной мыслительной деятельности, изложения своих мыслей в практической форме.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Мылтасова О.В. Сложности совмещения работы и учебы студентов на примере студентов Уральского региона / О.В. Мылтасова // XXI Международная конференция памяти профессора Л.Н. Когана «Культура, личность, общество в современном мире: методология, опыт эмпирического исследования», 22-23 марта 2018 г., Екатеринбург. – Екатеринбург: УрФУ, 2018. – С. 986-995.
2. Рябенко Е.К. Физическая активность студентов в процессе учебного года // Актуальные исследования. 2022. №50 (129). Ч.II. С. 119-126. URL: <https://apni.ru/article/5213-fizicheskaya-aktivnost-studentov-v-protssesse> (дата обращения: 29.09.2023)
3. Белова А.М. Роль физической культуры в жизни студента // Символ науки. 2023. №3-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-fizicheskoy-kultury-v-zhizni-studenta-5> (дата обращения: 19.09.2023).
4. Димова А.Л. Построение индивидуальной образовательной траектории студентов по физической культуре в вузах с дистанционным обучением // Ученые записки университета Лесгафта. 2008. №6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/postroenie-individualnoy-obrazovatelnoy>

traektorii-studentov-po-fizicheskoy-kulture-v-vuzah-s-distantsionnym-obucheniem (дата обращения: 17.09.2023).

5. Каткова Т.В. Внедрение дистанционных образовательных технологий в процесс обучения по индивидуальному графику студентов вуза физической культуры // Концепт. – 2015. – № 11 (ноябрь). – ART 15387. – 0,5 п. л. – URL: <http://e-koncept.ru/2015/15387.htm>. – ISSN 2304-120X.

6. Овсянникова Т.В. Технология организации дистанционного тренировочного процесса гимнасток // Гуманитарные исследования Центральной России. 2020. №2 (15). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-organizatsii-distantsionnogo-trenirovochnogo-protsessa-gimnastok> (дата обращения: 30.09.2023).

7. Кочетова С.В. Эффективность использования системы дистанционного обучения студентов в вузе по дисциплине «Физическая культура» // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2019. №9-1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-ispolzovaniya-sistemy-distantsionnogo-obucheniya-studentov-v-vuze-po-distipline-fizicheskaya-kultura> (дата обращения: 01.10.2023).

REFERENCES

1. Myltasova O.V. Difficulties of combining work and study of students on the example of students of the Ural region / O. V. Myltasova // XXI International Conference in memory of Professor L. N. Kogan "Culture, personality, society in the modern world: methodology, empirical research experience", March 22-23, 2018, Yekaterinburg. — Yekaterinburg: UrFU, 2018. — pp. 986-995.

2. Ryabenko E.K. Physical activity of students during the academic year // Actual research. 2022. No.50 (129). PART II. pp. 119-126. URL: <https://apni.ru/article/5213-fizicheskaya-aktivnost-studentov-v-protsesse> (accessed: 09/29/2023)

3. Belova A.M. THE ROLE OF PHYSICAL CULTURE IN STUDENT'S LIFE // Symbol of Science. 2023. No.3-2. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/rol-fizicheskoy-kultury-v-zhizni-studenta-5> (accessed: 09/19/2023).

4. Dimova A.L. Building an individual educational trajectory of students in physical culture in universities with distance learning // Scientific notes of Lesgaft University. 2008. No.6. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/postroenie-individualnoy-obrazovatelnoy-traektorii-studentov-po-fizicheskoy-kulture-v-vuzah-s-distantsionnym-obucheniem> (accessed: 17.09.2023).

5. Katkova T.V. Introduction of distance learning technologies into the learning process according to the individual schedule of students of the University of physical culture // Concept. – 2015. – No. 11 (November). – ART 15387. – 0.5 pp. – URL: <http://e-koncept.ru/2015/15387.htm> . – ISSN 2304-120X.

6. Ovsyannikova T.V. Technology of organizing the remote training process of gymnasts // Humanitarian studies of Central Russia. 2020. No.2 (15). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tehnologiya-organizatsii-distantsionnogo-trenirovochnogo-protsessa-gimnastok> (accessed: 30.09.2023).

7. Kochetova S.V. Efficiency of using the system of distance learning of students in higher education in the discipline "Physical culture" // International Journal of Humanities and Natural Sciences. 2019. No.9-1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/effektivnost-ispolzovaniya-sistemy-distantsionnogo-obucheniya-studentov-v-vuze-po-distipline-fizicheskaya-kultura> (accessed: 01.10.2023).

Информация об авторах

Д.И. Клюка – студент направления «Информационные системы и технологии»;

Г.Т. Лухачева – старший преподаватель.

Information about the author

D.I. Klyuka – student of the direction «Information systems and technologies»;

G.T. Likhacheva – Senior lecturer.

Яна Витальевна Маркина¹, Олег Сергеевич Мутраков²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*yasyaleo@mail.ru*

²*mutrakov@rambler.ru*

ФОРМИРОВАНИЕ ЛОГИЧЕСКИХ УНИВЕРСАЛЬНЫХ УЧЕБНЫХ ДЕЙСТВИЙ МЛАДШИХ ШКОЛЬНИКОВ НА УРОКАХ МАТЕМАТИКИ

Аннотация. Статья исследует вопрос формирования логических универсальных учебных действий и развития логического мышления в целом у детей младшего школьного возраста в процессе обучения математике. В статье рассматриваются различные методы и подходы, применяемые на уроках математики для формирования логических универсальных учебных действий у учеников. Исследование, представленное в статье, открывает возможности для прогрессивной трансформации учебного процесса на уроках математики и внедрения инновационных педагогических подходов, способствующих развитию логического мышления у младших школьников.

Ключевые слова: учебные действия, логическое мышление, математика, начальная школа, задачи, упражнения

Yana V. Markina¹, Oleg S. Mutrakov²,

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹*yasyaleo@mail.ru*

²*mutrakov@rambler.ru*

FORMATION OF LOGICAL UNIVERSAL EDUCATIONAL ACTIONS OF THE JUNIOR SCHOOLCHILDREN IN MATHEMATICS LESSONS

Abstract. The article explores the issue of the formation of logical universal educational actions and the development of logical thinking in general in primary school children in the process of learning mathematics. The article discusses various methods and approaches used in mathematics lessons to form logical universal learning actions for students. The research presented in the article opens up opportunities for a progressive transformation of the educational process in mathematics lessons and the introduction of innovative pedagogical approaches that contribute to the development of logical thinking in younger schoolchildren.

Keywords: training activities, logical thinking, mathematics, primary school, tasks, exercises

Современным школьникам предстоит жить в сложном и быстро меняющемся мире, в котором им придется генерировать новые идеи, изучать и интерпретировать информацию, применять знания и решать нестандартные задачи. Чтобы справиться с информационным взрывом XXI века, ученикам необходимо развивать логическое мышление в целом и логические универсальные учебные действия в частности. Эти навыки будут крайне важны в будущем.

Что такое логические универсальные учебные действия? В чем их особенность? В данной статье мы ответим на эти вопросы, а также проведем обзор научных исследований в области формирования логических универсальных учебных действий в целом и на уроках математики в частности.

Сначала обратимся к зарубежным исследованиям в области учебных навыков, действий и в частности логических действий, а также логического мышления. Исследования показывают, что логические действия не являются ни врожденными, ни приобретенными от

природы. Научные данные говорят, что менее половины взрослого населения мира сегодня способны осмыслить ход своих действий и объяснить, как они решили ту или иную проблему. К счастью, логическим действиям можно научить и научиться. В повседневной жизни учащиеся используют множество логических действий одновременно и не в каком-либо установленном порядке.

Ж.Ж. Пиаже провел обширные исследования когнитивного развития детей, превзойдя в этой области многих других психологов. Широкое признание получили его идеи о формировании математических и логических действий. В рамках нашего исследования важно признать, что на этом этапе основополагающее значение имеет конкретный опыт детей. Именно в период обучения в начальной школе ребенок начинает устанавливать логические связи между понятиями, но его мышление остается «конкретным». Для управления детям необходимы конкретные ситуации или, по крайней мере, их наглядное представление. Гипотетические рассуждения пока практически неразвиты [3, с. 183].

Применительно к логическим действиям Ж.Ж. Пиаже указывает, что они строятся с помощью отношений между объектами, а именно классификации, сериации и счета. Первая достигается путем группировки по сходству и разделения по различию, что позволяет включать мелкие классы в крупные и разделять классы на подклассы. Сериация заключается в установлении сравнительных отношений между элементами множества и упорядочивании их по различиям в возрастающей или убывающей форме. Синтез классификации и сериации позволяют построить понятие числа, которое представляет собой класс, образованный всеми множествами, обладающими одним и тем же числовым свойством и занимающими диапазон в ряду, который также рассматривался с точки зрения числового свойства [3, с. 184].

Как видно, все вышесказанное дает представление о важности формирования у детей логических действий, которые, по мнению Е. Макалея и Д. Хича, должны стимулироваться наряду с другими действиями, поэтому в деятельность, которую учитель предлагает ученикам начальной школы, необходимо включать развитие других действий, например, коммуникативных или регулятивных [1, с. 377].

Однако, несмотря на важность формирования у детей логических действий, такие авторы, как Д. МакЛин и другие, утверждают, что учителя не уделяют должного внимания стимулированию процессов логических действий, поэтому данные авторы считают, что многие проблемы в обучении, выявляющиеся у младших школьников, отчасти являются следствием этого. Дети дотягивают до старшей школы недостатки, которые являются препятствием для преодоления целей предмета математики, стоящих во все годы обучения на этой ступени образования [2, с. 246].

Это может привести к тому, что у детей не будут достаточно развито логическое мышление, и они рискуют в дальнейшем столкнуться с проблемами при разработке операций, связанных с построением логических универсальных учебных действий. Поэтому необходимо, чтобы учителя способствовали формированию логических универсальных учебных действий, используя интересные для учащихся методики, задания и упражнения, позволяющие им выполнять их с удовлетворением, поскольку они значимы для них.

Теперь рассмотрим взгляд на проблему формирования логических универсальных учебных действий в российских научных исследованиях и нормативно-правовых актах. В Федеральном государственном образовательном стандарте начального общего образования (ФГОС НОО) говорится, что «овладение системой умений в результате изучения учебных предметов, учебных курсов (в том числе внеурочной деятельности), учебных модулей обеспечивает сформированность когнитивных навыков у обучающихся» [6]. Согласно указанному ФГОС НОО, упомянутые умения называются «универсальными учебными действиями».

Термин универсальные учебные действия впервые ввел А.Г. Асмолов в совместной деятельности с учеными-психологами. В широком смысле универсальные учебные действия – «это умение учиться, а в более узком – совокупность способов действия, которые помогают самостоятельно найти пути к усвоению новых умений и знаний. И в том и другом

случае универсальные учебные действия позволяют ученикам не только осваивать знания, но и применять их в различных отраслях» [4, с. 11].

Во ФГОС НОО выделяются четыре вида универсальных учебных действий: регулятивные, личностные, познавательные и коммуникативные. Совокупность всех этих универсальных учебных действий позволяет сформировать у младших школьников полноценную систему действий, которая является основой знаний, умений и навыков учащихся. Интеллектуальное развитие неразрывно связано с формированием познавательных умений. К таким умениям относятся общие учебные действия, которые помогают учащимся эффективно осваивать учебный материал, логические учебные действия, которые способствуют формированию логического мышления, а также умение ставить и решать проблемные задачи. Важной составляющей интеллектуального развития являются коммуникативные универсальные учебные умения, которые включают способность вступать в диалог и поддерживать его, адаптируясь к особенностям общения с различными людьми или же работой с текстом. Также не менее важными являются регулятивные умения, такие как целеполагание, планирование и корректировка плана, которые помогают учащимся эффективно организовывать свою деятельность [6].

В соответствии с Федеральным государственным образовательным стандартом начального образования, познавательные универсальные учебные действия включают «общеучебные, логические универсальные учебные действия и постановку и решение проблем» [6]. «Логические универсальные действия, присущие младшим школьникам, включают следующие аспекты: анализ объектов с целью выделения существенных и несущественных признаков; синтез, то есть способность составлять целое из частей, включая самостоятельное дополнение недостающих компонентов; выбор оснований и критериев для сравнения и классификации объектов; подведение под понятие и выведение следствий; определение причинно-следственных связей; построение логической цепи рассуждений для обоснования; формулирование гипотез и их обоснование» [6, 7].

Анализируя роль мышления в формировании логических универсальных учебных действий, можно заключить, что системно-деятельностный подход является оптимальным для развития младших школьников. Деятельность и мышление тесно связаны и имеют влияние на развитие человека на разных этапах жизни. Развитие мышления способствует изменению видов деятельности у ребенка. Важно отметить, что без деятельности невозможно продуктивное развитие мышления. В образовательной среде уделяется особое внимание развитию логических универсальных учебных действий, для чего разрабатываются специальные уроки и занятия, способствующие гармоничному развитию ребенка [7, с. 15].

Исходя из этого, на уроках математики эффективнее формировать логические универсальные учебные действия учитывая составляющие этих действий, т.е. анализ, синтез, классификация, сравнение, построение цепи рассуждения и сериация. Далее приведем примеры заданий и упражнений по математике для третьего класса, по каждой составляющей логических универсальных учебных действий, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Виды заданий и упражнений, направленных на формирование логических универсальных учебных действий на уроках математики в 3 классе

Вид логического действия	Примеры задания или упражнения
Анализ	Задание: Учитель предлагает детям текстовую задачу. Задача учеников – проанализировать текст задачи, выделить в нем необходимую информацию и решить задачу. Упражнение: Учитель предлагает детям несколько примеров на умножение и деление. Задача учеников – проанализировать эти примеры и определить, какие из них решены правильно, а какие –

	нет.
Синтез	Упражнение: Ученики получают задание составить задачу на умножение или деление по заданной схеме. Например, ученикам даны числа 4, 5 и 20. Они должны придумать задачу, в которой эти числа будут использоваться.
Классификация	Задание 1: Разделите следующие числа на группы: 5, 10, 15, 20, 25, 30. (Числа можно разделить на группы по различным признакам: числа, которые делятся на 5, и числа, которые не делятся на 5; числа, которые делятся на 10, и числа, которые не делятся на 10 и т.д.) Задание 2: Разделите следующие уравнения на группы: $2+3=5$, $5-2=3$, $3*2=6$, $6/2=3$. (Уравнения можно разделить на группы по различным признакам: пример с операцией сложения и вычитания, уравнения с операцией умножения и деления и т.д.)
Сравнение	Задание: Сравни числа 123 и 321. Какое число больше/меньше и на сколько? Упражнение: Предложить ученикам сравнить два предложенных набора чертежей геометрических фигур (например, треугольники и квадраты) и определить, в каком наборе клеток в чертеже больше.
Построение цепи рассуждения	Задание: «Если у нас есть прямоугольник с длиной 5 см и шириной 3 см, какова его площадь?» Ученик должен построить цепь рассуждения: «Площадь прямоугольника равна произведению его длины на ширину, значит, площадь равна $5 * 3 = 15$ кв. см».
Сериация	Задание «Серия выражений». Ученикам предлагается серия выражений, где одно или несколько выражений пропущены. Задача – определить, какие выражения пропущены.

Таким образом, приведенные примеры заданий на разные логические операции, которые в совокупности формируют логические универсальные учебные на уроках математики, помогут учителям начальной школы определиться с выбором типов заданий и упражнений, а также на их основе составить собственные задания, тем самым составив систему занятий по формированию логических универсальных учебных действий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. McAuley E. Working memory in children with specific arithmetical learning difficulties. *British Journal of Psychology*. 2021, 82, P. 375–386.
2. McLean J. F. Working memory impairments in children with specific arithmetic learning difficulties / J.F. McLean, G.J. Hitch // *Journal of Experimental Child Psychology*. 2019, 74, pp. 240–260.
3. Piaget J. The Child's Conception of Number / J. Piaget // *British Journal of Educational Studies*. 1953. 1 (2): pp. 183-184.
4. Асмолов А.Г. Как проектировать универсальные учебные действия в начальной школе: от действия к мысли: пособие для учителя / [А.Г. Асмолов, Г.В. Бурменская, И.А. Володарская и др.]; под ред. А.Г. Асмолова. – М.: Просвещение, 2008. – 151 с.
5. Карабанова О.А. Что такое универсальные учебные действия и зачем они нужны // *Муниципальное образование: инновации и эксперимент*. – 2010. – № 2. – С. 11-12.
6. Федеральный государственный образовательный стандарт начального общего образования (утвержден приказом Минпросвещения России от 31 мая 2021 г. № 286) [Электронный ресурс]. URL: <https://base.garant.ru/197127/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33> (дата обращения: 10.11.2023).

7. Шестакова Н.В. Формирование логических универсальных учебных действий у младших школьников во внеурочной деятельности: маг. дис.: 44.04.02 / Н.В. Шестакова. – Екатеринбург, 2017. – 89 с.

REFERENCES

1. McAuley E. Working memory in children with specific arithmetical learning difficulties. *British Journal of Psychology*. 2021, 82, P. 375–386.
2. McLean J.F. Working memory impairments in children with specific arithmetic learning difficulties / J.F. McLean, G.J. Hitch // *Journal of Experimental Child Psychology*. 2019, 74, pp. 240–260.
3. Piaget J. The Child's Conception of Number / J. Piaget // *British Journal of Educational Studies*. 1953. 1 (2). pp 183-184.
4. Asmolov A.G. How to Design Universal Learning Activities in Elementary school: from action to thought: teacher's manual / [A.G. Asmolov. G.V. Burmenskaya. I.A. Volodarskaya i dr.]; pod red. A.G. Asmolova. – M.: Education, 2008. – 151 p.
5. Karabanova O.A. What are universal learning activities and why are they needed // *Municipal education: innovation and experiment*. – 2010. – № 2. – pp. 11-12.
6. Federal State Educational Standard of Primary General Education (approved by the Order of the Ministry of Education of Russia dated May 31, 2021 No. 286) [Electronic resource]. URL: <https://base.garant.ru/197127/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33> (date of application: 10.11.2023).
7. Shestakova N.V. Formation of logical universal educational actions for younger schoolchildren in extracurricular activities: mag. dis.: 44.04.02 / N.V. Shestakova. – Ekaterinburg. 2017. – 89 p.

Информация об авторах

Я.В. Маркина – студент;

О.С. Мутраков – кандидат экономических наук, доцент.

Information about the authors

Y.V. Markina – student;

O.S. Mutrakov – Candidate of Economic Sciences, Associate Professor.

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.

Ирина Валерьевна Назарова¹, Олег Сергеевич Мутраков²

¹*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*danilova.irishka89@mail.ru*

²*mutrakov@rambler.ru*

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ЧАТ-БОТА ВО ВНЕУРОЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ПРИ ОБУЧЕНИИ ИНФОРМАТИКИ

Аннотация. В статье рассматривается актуальность применения образовательного чат-бота во внеурочной деятельности при обучении информатике. В статье также дается несколько трактовок понятия «чат-бот». Кроме того, в статье описаны особенности использования образовательного чат-бота во внеурочной деятельности при обучении информатике, что позволяет выявить основные преимущества и проблемы использования чат-ботов.

Ключевые слова: образование, информатика, чат-бот, внеурочная деятельность

Irina V. Nazarova¹, Oleg S. Mutrakov²,

¹*Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹*danilova.irishka89@mail.ru*

²*mutrakov@rambler.ru*

FEATURES OF EDUCATIONAL CHATBOT IN EXTRACURRICULAR ACTIVITIES IN TEACHING COMPUTER SCIENCE

Abstract. The article discusses the relevance of using educational chatbots in extracurricular activities when teaching computer science. The article also gives several interpretations of the concept «chatbot». In addition, the article describes the peculiarities of using chatbots in extracurricular activities in teaching computer science, which allows us to identify the main advantages and problems of using chatbots.

Keywords: education, computer science, chatbot, extracurricular activities

Информатика является одним из ключевых предметов в школах и современных вузах. Анализируя опыт преподавания информатики в современной школе, можно выявить трудности, с которыми сталкиваются учителя информатики. Помимо особенностей информатики, связанных с ростом и постоянным обновлением ее содержания, в школьном учебном плане на изучение информатики отводится недостаточное количество часов. В то же время содержание предмета включает большой объем сложного и абстрактного теоретического материала, множество практических работ и заданий, что затрудняет очное обучение и организацию онлайн-обучения.

В современных условиях информатизации и модернизации образования в России в Федеральных государственных образовательных стандартах (ФГОС) особое место отводится внеурочной деятельности, в рамках которой школьники должны получить не только более глубокие знания по предмету, но и удовлетворить свои индивидуальные потребности в современных научных знаниях.

Кроме того, следует отметить, что для обеспечения индивидуальных потребностей учащихся в основной образовательной программе основного общего образования помимо курсов, представляющих различный интерес для учащихся, предусмотрена внеурочная деятельность.

В области образования необходимость электронного обучения в период пандемии высветила ряд проблем и показала необходимость поиска новых эффективных форм взаимодействия преподавателей и учащихся с использованием новых медиа и информационных технологий. Образование стало более интерактивным, и новые технологические инновации смогли решить определенные задачи и сделать этот процесс эффективным [1].

Тотальная цифровизация создает новые технологии и сервисы, которые могут быть эффективно использованы в образовательном процессе и будут интересны представителям молодого поколения. Одним из актуальных трендов в ИТ-секторе последних лет является развитие чат-ботов, которые, по мнению экспертов, обладают значительными возможностями в плане применения и в будущем заменят многие приложения.

Чат-боты – «это специальные виртуальные программы, которые отвечают на вопросы пользователя и имитируют человеческое общение для получения и передачи информации. Чат-боты могут использоваться на веб-сайтах, в чатах и социальных сетях. Они отвечают на вопросы, отправляют полезную информацию» [3, с. 4].

Чат-бот (chat-bot, от англ. chat - беседа, bot - робот) – «это компьютерная программа, которая может «общаться» с человеком на обычном языке, в виде текста или речи, и взаимодействовать с ним через простой, интуитивно понятный интерфейс» [4, с. 17].

Чат-боты используются для автоматизированного диалога в самых разных предметных областях профессиональной деятельности и повседневной жизни людей. Используя распознавание речи, синтез речи и методы машинного обучения, чат-боты могут создавать диалоги между пользователями и программным обеспечением, приближенные к человеческому общению. Необходимость этих технологий подтверждается многочисленными исследованиями, которые показывают, что количество пользователей, обращающихся в различные службы за поддержкой через текстовые или голосовые сообщения, растет с каждым годом. В ближайшие пять лет 90% запросов в таких областях, как здравоохранение, промышленность и банковское дело, будут обрабатываться чат-ботами [2, с. 41].

Отмечая очевидные практические потребности чат-ботов, следует также отметить, что сам процесс разработки чат-ботов требует таких умений, как:

- создать логичную и последовательную диалоговую систему;
- рассматривать все возможные варианты решения проблемы пользователя;
- понимания природы управляющих структур «ветвление» и «зацикливание».

Формирование этих умений способствует развитию логического и алгоритмического мышления.

Чат-бот может быть использован в качестве учебного пособия. Он может предлагать школьникам дополнительные задания и ссылки на необходимые ресурсы. Обучение – ответственный и сложный процесс. Диалог под управлением чат-бота не может заменить опыт и искусство преподавателя. Ведь преподавание требует большого количества разнообразных действий, решения различных организационных задач, создания отчетов, включая разнообразные простые или рутинные задания. Чат-бот может быть запрограммирован на выполнение действий, использующих относительно несложные алгоритмы [5].

В учебном процессе чат-боты могут быть использованы следующим образом:

- организация представления основных понятий изучаемой темы;
- организация представления определенных образовательных проблем и их решений;
- последовательность выполнения заданий, решение задач;
- изучение этапов технологического процесса;
- тезисный план;
- связи между процессами, понятиями, событиями;

– движение мышления в процессе формирования материалов, ознакомления с проблемой;

– эффективная организация дистанционного обучения.

Преимущество чат-ботов еще и в том, что они не наказывают. Ребенок имеет право на ошибку: он может попробовать несколько раз и в итоге найти правильный ответ. В целом, использование образовательных чат-ботов во внеклассной работе при обучении информатике имеет следующие преимущества:

- увеличение объема и глубины понимания школьниками изучаемого материала;
- на формирование знаний, умений и навыков тратится меньше времени, чем на выполнение положительных домашних заданий;
- возможность усвоения новых знаний в рамках домашнего задания;
- повышение познавательной активности;
- изменение мотивации к обучению;
- развивается самоконтроль;
- более разнообразные формы учебного сотрудничества.

Это средство дает возможность учащимся приобрести практические навыки исследовательской работы, развить критическое мышление и познавательный интерес [3].

При проведении внеурочного занятия должны использоваться современные образовательные технологии в соответствии с требованиями Федеральных государственных образовательных стандартов. В преподавании используются лингвистические, наглядные, практические и проектные методы организации и осуществления учебно-познавательной деятельности. Необходимо тщательно продумывать каждый этап обучения, подбирать проблемы, активизировать детей, используя различные методы.

На всех этапах обучения дети должны активно мыслить и участвовать в практической деятельности, дети должны использовать то, что они уже приобрели и усвоили в ходе освоения программы, и применять это на практике. Этапы программы должны быть тесно связаны между собой, а различные виды деятельности должны чередоваться. Умственная деятельность основывается на практической и подкрепляется ею. Для достижения педагогических целей каждый этап должен сопровождаться заданиями, логически связанными с темой.

В обычной жизни роботы могут надоесть, особенно если они полностью заменят живых консультантов, но в сфере образования роботы станут незаменимыми помощниками. Интеллектуальные роботы смогут взять на себя значительную часть работы, освободив время и силы преподавателей для основной деятельности, а также принося дополнительный доход. Преподаватели не имеют возможности делегировать всю свою деятельность чат-ботам. Однако некоторые виды работ чат-боты могут выполнять на самом высоком уровне.

Например, нет необходимости обращаться к преподавателю, если речь идет о сопроводительном материале для курса или обучающего вебинара или даже марафона. Использование этих программ позволяет организовать учебный процесс в соответствии с требованиями преподавателя. При этом обеспечивается качество учебных материалов.

Включение чат-ботов в содержание образования школьников актуально, поскольку соответствующие цифровые технологии необходимы и в образовании, и в профессии, и в повседневной деятельности человека. Применение чат-ботов в процессе преподавания информатики в школе создает условия для расширения междисциплинарных связей этого предмета с другими областями знаний и развивает у школьников цифровую компетентность.

Чат-боты, имеющие образовательное значение, призваны облегчить процесс обучения. Такие чат-боты можно разделить на две категории:

1) Чат-боты, обеспечивающие основу учебного процесса. Чат-боты этого типа адаптируют, отбирают и организуют содержание учебного материала в соответствии с индивидуальными потребностями и ходом работы обучаемого, помогают в рефлексивном и метакогнитивном процессе и обеспечивают мотивацию к обучению;

2) Чат-боты, помогающие освоить и отработать навыки. Данный тип чат-бота представляет собой программу, задающую вопросы, на которые учащийся дает ответы. Чат-бот автоматически оценивает ответы и предоставляет учащемуся мгновенную обратную связь.

Подводя итог, можно сделать вывод, что существует необходимость внедрения чат-ботов в сферу образования. Необходимо дальнейшее совершенствование существующих педагогических технологий, разработка и внедрение новых технологий в учебно-методическую и административную деятельность, связанную с образованием. Чат-боты станут одним из наиболее успешных инструментов помощи в административной и консультационной деятельности. Первые шаги по внедрению чат-ботов в образовательный процесс оказались весьма успешными, что подтверждает перспективы дальнейшего развития в этой области.

Таким образом, образовательные чат-боты являются весьма полезным средством во внеурочной деятельности при обучении информатике, они занимательны и просты в использовании как для учащихся, так и для преподавателей. Кроме того, они отвечают потребностям молодого поколения, обучающегося в цифровой среде.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Антонов С. Что такое чат-боты и зачем они нужны? [Электронный ресурс]. URL: <https://informburo.kz/cards/chto-takoe-chatboty-i-zachem-oni-nuzhny.html> (дата обращения: 25.11.2023).
2. Богданова А.Н. Чат-боты как компонент содержания обучения основам искусственного интеллекта в школе [Текст] / А.Н. Богданова, Г.А. Федорова Информатика в школе. 2022; (2) С. 39-45.
3. Жук А.И. Стратегия подготовки педагогических кадров для развития электронного образования [Текст] / А.И. Жук, О.А. Минич // Адукацыя і выхаванне (Образование и воспитание). 2018. №2. С. 3–9.
4. Кузнецов В.В. Перспективы развития и использования чат-ботов в образовании [Текст] / В.В. Кузнецов // Успехи современной науки, 2016. – Т.8. – № 12. – С. 16–19.
5. Урок цифры. Искусственный интеллект в образовании [Электронный ресурс]. URL: <https://xn--h1adlhdnlo2c.xn--p1ai/lessons/ai-in-education> (дата обращения: 25.11.2023).

REFERENCES

1. Antonov. S. What are chatbots and why are they needed? [Electronic resource]. URL: <https://informburo.kz/cards/chto-takoe-chatboty-i-zachem-oni-nuzhny.html> (date of application: 25.11.2023).
2. Bogdanova. A.N. Chatbots as a component of the content of teaching the basics of artificial intelligence at school [Text] / A.N. Bogdanova. G.A. Fedorova Computer science at school. 2022; (2). – 39-45 P.
3. Zhuk. A.I. Strategy of teacher training for the development of e-education [Text] / A.I. Zhuk. O.A. Minich // Adukatsyya i vykhavanne (Education and upbringing). 2018. №2. – 3–9 P.
4. Kuznetsov V.V. Prospects for the development and use of chatbots in education [Text] / V.V. Kuznetsov // Successes of modern science. 2016. – Т.8. – № 12. – 16–19 P.
5. Lesson numbers. Artificial intelligence in education [Electronic resource]. URL: <https://xn--h1adlhdnlo2c.xn--p1ai/lessons/ai-in-education> (date of application: 25.11.2023).

Информация об авторах

И.В. Назарова – студент;

О.С. Мутраков – кандидат экономических наук, доцент.

Information about the authors

I.V. Nazarova – student.

O.S. Mutrakov – Candidate of Economic Sciences, Associate Professor.

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.

Альфия Флариковна Уразгулова¹, Олег Сергеевич Мутраков²

^{1,2}*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы, Уфа, Россия*

¹*urazgulova90@bk.ru*

²*mutrakov@rambler.ru*

МЕТОД ПРОЕКТОВ: ПОНЯТИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА, КЛАССИФИКАЦИЯ

Аннотация. В статье рассматриваются основные аспекты метода проектов, включая его определение и сущностные характеристики. Более того, предлагается классификация метода проектов, учитывая особенности его применения в начальной школе. В результате исследования, статья дает четкое представление о том, что такое метод проектов, какие преимущества он может предложить, а также как он может быть применен в условиях начальной школы.

Ключевые слова: метод, проект, математика, начальная школа, понятие, классификация

Alfiya F. Urazgulova¹, Oleg S. Mutrakov²

^{1,2}*Bashkir State Pedagogical University named after M.Akmulla, Ufa, Russia*

¹*urazgulova90@bk.ru*

²*mutrakov@rambler.ru*

PROJECT METHOD: CONCEPT, CHARACTERISTIC, CLASSIFICATION

Abstract. The article discusses the main aspects of the project method, including its definition and essential characteristics. Moreover, the classification of the project method is proposed, taking into account the peculiarities of its application in primary school. As a result of the research, the article gives a clear idea of what the project method is, what advantages it can offer, and also how it can be applied in primary school conditions.

Keywords: method, project, mathematics, primary school, concept, classification

Разнообразие форм, методов и средств обучения, с одной стороны является хорошим преимуществом для учителя, с другой - большой проблемой при построении урока. Метод проектов является современным подходом к обучению, который поможет учителю эффективнее организовывать учебный процесс на основе решения проблем учениками из реальной жизни. Значимость изучения метода проектов в образовании весьма высока и требует разностороннего анализа к определению его понятия, описанию характеристики и выделения классификации.

Одним из первых, кто разрабатывал новые подходы, методики и технологии обучения был американский исследователь Д. Дьюи, который в какой-то степени представил первый прототип метода проектов. Про свою разработку он говорил так: «эта методология основывалась на пяти актах мышления, которые были интегрированы в учебный процесс. Обучение происходило в контексте практической деятельности учащихся, организованной педагогом, но планируемой самими учениками во время урока» [2, с. 25].

Далее приведем несколько определений понятия «метод проекта», которые помогут прояснить его сущность, что впоследствии даст возможность охарактеризовать и классифицировать типы метода проектов. Так, по мнению Е.С. Полат метод проектов – это «совокупность желаемых результатов, идей, гипотез для формирования творческого теоретического продукта. Это совокупность приемов, действий и процедур в определенной

последовательности для решения поставленной задачи, лично значимой для обучающегося и оформленного в виде ожидаемого конечного продукта» [5, с. 71–76].

М.В. Крупенина формулирует определение метода проектов как «метод, комплексно реализующий ряд принципов: самостоятельность, сотрудничество детей и взрослых, учет возрастных и индивидуальных особенностей детей, деятельностный подход, актуализация субъектной позиции ребенка в педагогическом процессе, взаимосвязь педагогического процесса с окружающей средой» [4, с. 309] Н.Д. Гальскова под методом проектов понимает «обобщенную модель определенного способа достижения поставленной цели, систему приемов, определенную технологию познавательной деятельности» [1, с. 83]. Из зарубежных исследователей следует выделить определение, которое дает В.Х. Килпатрик: «Метод проектов — метод планирования целесообразной деятельности в связи с разрешением какого-нибудь учебного задания в реальной жизненной обстановке» [3, с. 41].

Таким образом, разные авторы представляют метод проектов по-своему, но все они сходятся в одном – это эффективный способ развивать у учеников самостоятельность, коммуникационные навыки и способность применять полученные знания на практике. Некоторые авторы считают, что метод проектов должен быть основан на интересах и потребностях учащихся, чтобы максимально мотивировать их к активному участию. Другие авторы подчеркивают важность роли учителя в организации метода проектов в процессе обучения. Данные определения позволяют нам охарактеризовать данный метод с различных позиций.

С позиции психологии, метод проектов соответствует конструктивистским теориям, которые подчеркивают активное создание знаний с помощью практической деятельности, основанной на запросах. Когда дети принимают участие в непростых проектах, то это участие благоприятствует развитию у детей высокого уровня мыслительных функций, которые включают в себя анализ, синтез и рефлексия. Также учащие проходят все этапы проекта (планирование, исследование, командное взаимодействие) и работают над ними.

Характеризуя метод проектов как педагогическую технологию, то стоит отметить, что он применяется в определенной ситуации и соответствует той тематике и знаниям, которые приобретают в данный момент учащиеся. Поэтому данный метод предполагает включение в проекты настоящих и реальных задач, а также создание похожих на настоящие условия в рамках этих задач. Все это помогает учащимся быстрее и эффективнее усваивать знания или навыки и применять их в своей деятельности.

Кроме того, с позиции коммуникации, метод проектов способствует развитию сотрудничества и коллективной работы, что отражает совместный характер исследовательской и учебной деятельности. Участвуя в коллективном решении проблем и совместном взаимодействии, учащиеся приобретают ценные навыки межличностного общения, включая коммуникацию, ведение переговоров и лидерство, которые жизненно необходимы для успешного существования в современном взаимосвязанном и кооперативном обществе.

Говоря о классификации метода проектов, то на сегодняшний день, существует несколько типов проектных методов обучения, которые учителя могут использовать в классе. В целом их можно классифицировать на четыре категории, которые представлены на рисунке 1.

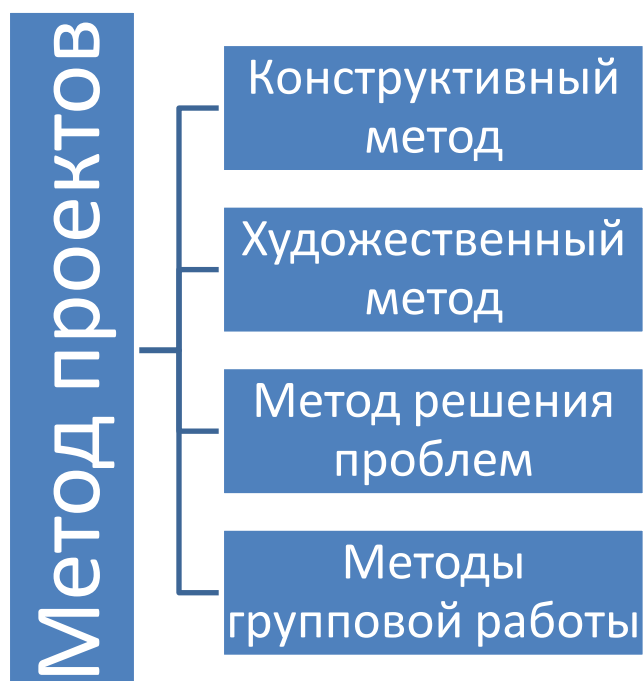


Рис. 1. – Классификация метода проектов

В рамках конструктивного типа учащиеся получают навыки создания материальных объектов, относящихся к общественной жизни, таких как предметы, модели, схемы. Данный подход способствует развитию таких ключевых навыков, как критическое мышление, умение решать проблемы и принимать решения, а также позволяет учащимся глубоко понять предмет, создавая его собственными руками.

Применяя художественный тип в обучении с помощью метода проектов, учителя могут побудить учащихся к творческому поиску и самовыражению с помощью различных видов искусства. Таким образом, учащиеся могут познакомиться с изобразительным искусством, творческим письмом, дизайном и исполнительским искусством.

В контексте метода проектов форма решения проблем оказывается неоценимой при решении реальных задач, возникающих в различных ситуациях, таких как практическая деятельность, управление собственными ресурсами, эксплуатация конкретных продуктов. Использование этого метода позволяет учащимся развить практические навыки, которые помогут им ориентироваться в социальных ситуациях и стать более компетентными в повседневной жизни.

При таком подходе, как групповая работа, ученики взаимодействуют в команде для достижения заранее поставленной цели, а учитель выступает в роли координатора. Это может быть как сложная инженерная работа, требующая междисциплинарной коммуникации, так и простая задача, например, создание классного уголка.

На уроках математики в начальной школе метод проектов можно использовать для максимальной активизации учащихся и развития их творческого мышления. Проектная работа предполагает решение конкретных задач, которые требуют применения математических знаний и навыков. Например, на уроке по изучению геометрических фигур можно предложить учащимся создать проект «Город геометрических фигур». В рамках проекта дети могут строить геометрические фигуры из конструктора или на бумаге, определять их свойства, классифицировать по различным признакам (количество сторон, углов, параллельные стороны и т.д.), а также создать карту города, где каждая фигура будет представлять здание, дорогу или другой элемент инфраструктуры.

Другим примером может быть проект «Открытие сокровищ математики». В рамках проекта дети могут провести исследование по отысканию скрытых математических

закономерностей в окружающем мире. Например, они могут изучить какую-то естественную систему (животные, растения, природные явления и т.д.) и обнаружить, что в этой системе присутствуют повторяющиеся числа, фигуры или пропорции. Они могут создать презентацию или выставку, на которой представят свои открытия и объяснят их математическими понятиями.

Таким образом, рассмотрев мнения ученых по определению понятия метода проектов, охарактеризовав его с различных позиций, приведя современную классификацию метода проектов, а также возможности его применения на уроках математики в начальной школе мы можем сделать вывод, что метод проектов — это ценный подход, позволяющий учителям создавать динамичную и увлекательную учебную среду. Педагогам, стремящимся оживить свои уроки, стоит задуматься о внедрении этого подхода и использовании присущих ему преимуществ. Построение уроков на основе данного метода, включает в себя целый ряд уникальных форматов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Гальскова Н.Д. Теория и практика обучения иностранным языкам [Текст] / Н.Д. Гальскова, Н.Д. Никитенко. – Начальная школа: метод. пособие. – М.: Айрис-пресс, 2004. – 240 с.
2. Дьюи Дж. Демократия и образование [Текст]: пер. с англ. / Дж. Дьюи. – М.: Педагогика пресс, 2000. – 384 с.
3. Килпатрик В.Х. Основы метода [Текст] / В. Килпатрик. – М.; Л.: Госиздат, 1928. – 115 с.
4. Пеньковских Е.А. Метод проектов в отечественной и зарубежной педагогической теории и практике [Текст] / Е.А. Пеньковских // Вопросы образования. – 2010. – №4. – С. 307-318.
5. Полат Е.С. Новые педагогические и информационные технологии в системе образования [Текст]: учеб. пособие / Е.С. Полат. – М.: Академия, 2005. – 272 с.

REFERENCES

1. Galskova N.D. Theory and practice of teaching foreign languages [Text] / N.D. Galskova, N.D. Nikitenko. – Primary school: method. stipend. – M.: Ayriss-press. 2004. – 240 p.
2. Dewey J. Democracy and education [Text]: per. s angl. / J. Dewey. – M.: Pedagogika press. 2000. – 384 p.
3. Kilpatrick V.Kh. Basics of the method [Text] / V. Kilpatrick. – M.; L.: Gosizdat. 1928. – 115 p.
4. Penkovskikh E.A. The method of projects in domestic and foreign pedagogical theory and practice [Text] / E.A. Penkovskikh // Education issues. – 2010. – №4. – P. 307-318.
5. Polat E.S. New pedagogical and information technologies in the education system [Text]: ucheb. posobiye / E.S. Polat. – M.: Akademiya. 2005. – 272 p.

Информация об авторах

А.Ф. Уразгулова – студент;

О.С. Мутраков – кандидат экономических наук, доцент.

Information about the authors

A.F. Urazgulova – student;

O.S. Mutrakov – Candidate of Economic Sciences, Associate Professor.

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.

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 (ссылка: <https://bspu.ru/unit/251/docs>);

в) оформленная строго по требованиям научная статья;

г) заключение научного руководителя (студентам и аспирантам).

Название файла и письма должны соответствовать фамилии автора/ авторов.

Материалы отправляются по электронному адресу: vestnik.bspu@yandex.ru

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}

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

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

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

Имена авторов приводят в принятой ими последовательности.

Сведения о месте работы (учёбы), электронные адреса, ORCID авторов указывают после имён авторов на разных строках и связывают с именами с помощью надстрочных цифровых обозначений¹.

Пример –

Пётр Анатольевич Коротков¹, Алексей Борисович Трубянов², Екатерина Андреевна Загайнова³

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

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

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

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

Пример –

Юлия Альбертовна Зубок¹, Владимир Ильич Чупров²

^{1,2}*Институт социально-политических исследований, Федеральный научно-исследовательский социологический центр, Российская академия наук, Москва, Россия*

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

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

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

Пример –

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

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

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

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

Пример –

Sergey Yu. Glaz'ev

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

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

6. Дополнительные сведения об авторе (авторах) могут содержать:
- полные имена, отчества и фамилии, электронные адреса и ORCID авторов, если они не указаны на первой полосе статьи (см. 4.9.2.2);
 - учёные звания;
 - учёные степени;
 - другие, кроме ORCID, международные идентификационные номера авторов.

Дополнительные сведения об авторе (авторах) приводят с предшествующими словами «Информация об авторе (авторах)» (“Information about the author (authors)”) и указывают в конце статьи после «Списка источников».

Пример –

Информация об авторах

***Ю.А. Зубок – доктор социологических наук, профессор;
В.И. Чупров – доктор социологических наук, профессор.***

Information about the authors

***Ju.A. Zubok – Doctor of Science (Sociology), Professor;
V.I. Chuprov – Doctor of Science (Sociology), Professor.***

Пример

Информация об авторе

С.Ю. Глазьев – д-р экон. наук, проф., акад. Рос. акад. наук.

Information about the author

S.Yu. Glaz'ev – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Acad. of the Russ. Acad. of Sciences.

7. Аннотацию формируют по ГОСТ Р 7.0.99. Объем аннотации не превышает 250 слов. Перед аннотацией приводят слово «Аннотация» (“Abstract”).

Вместо аннотации может быть приведено резюме. Объем резюме обычно не превышает 250–300 слов.

8. Ключевые слова (словосочетания) должны соответствовать теме статьи и отражать её предметную, терминологическую область. Не используют обобщённые и многозначные слова, а также словосочетания, содержащие причастные обороты.

Количество ключевых слов (словосочетаний) не должно быть меньше 3 и больше 15 слов (словосочетаний). Их приводят, предваряя словами «Ключевые слова:» (“Keywords:”), и отделяют друг от друга запятыми. После ключевых слов точку не ставят.

Пример –

Книгоиздание России в 2019 г.

Галина Викторовна 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

²a-bibliograf@mail.ru

Abstract. The authors provide the main statistics of the Russian book publishing in 2019, analyzing the output indicators of printed publications and trends in the publishing industry in Russia.

Keywords: publishing, publishing statistics, Russian Book Chamber, Russia

9. После ключевых слов приводят слова благодарности организациям (учреждениям), научным руководителям и другим лицам, оказавшим помощь в подготовке статьи, сведения о грантах, финансировании подготовки и публикации статьи, проектах, научно-исследовательских работах, в рамках или по результатам которых опубликована статья.

Эти сведения приводят с предшествующим словом «Благодарности:». На английском языке слова благодарности приводят после ключевых слов на английском языке с предшествующим словом “Acknowledgments:”.

Пример –

Благодарности: работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-77-3019; авторы выражают благодарность Алексею Вадимовичу Зимину за предоставление данных о донной топографии в Белом море.

Acknowledgments: the work was supported by the Russian Science Foundation, Project № 17-77-300; the authors are grateful to Aleksey V. Zimin for providing the bottom topography data of the White Sea.

10. Знак охраны авторского права приводят по ГОСТ Р 7.0.1 внизу первой полосы статьи с указанием фамилии и инициалов автора (-ов) или других правообладателей и года публикации статьи.

Знак охраны авторского права приводят внизу первой полосы статьи с указанием фамилий и инициалов авторов и года публикации статьи.

© Олесова Е.И., 2022

или

© Левитская Н.Г., Бойкова О.Ф., Киян Л.Н., 2022.

11. Перечень затекстовых библиографических ссылок помещают после основного текста статьи с предшествующими словами «**СПИСОК ИСТОЧНИКОВ**». Использование слов «Библиографический список», «Библиография» не рекомендуется.

12. В перечень затекстовых библиографических ссылок включают записи только на ресурсы, которые упомянуты или цитируются в основном тексте статьи.

Библиографическую запись для перечня затекстовых библиографических ссылок составляют по ГОСТ Р 7.0.5.

13. Отсылки на затекстовые библиографические ссылки оформляют по ГОСТ Р 7.0.5.

14. Библиографические записи в перечне затекстовых библиографических ссылок нумеруют и располагают в порядке цитирования источников в тексте статьи.

15. Дополнительно приводят перечень затекстовых библиографических ссылок на латинице (“**REFERENCES**”) согласно выбранному стилю оформления перечня затекстовых библиографических ссылок, принятому в зарубежных изданиях: Harvard, Vancouver, Chicago, ACS (American Chemical Society), AMS (American Mathematical Society), APA

(American Psychological Association) и др. (см. Приложение). Нумерация записей в дополнительном перечне затекстовых библиографических ссылок должна совпадать с нумерацией записей в основном перечне затекстовых библиографических ссылок.

16. Пристатейный библиографический список помещают после перечня затекстовых ссылок с предшествующими словами «Библиографический список».

17. В пристатейный библиографический список включают записи на ресурсы по теме статьи, на которые не даны ссылки, а также записи на произведения лиц, которым посвящена статья.

Библиографическую запись для пристатейного библиографического списка составляют по ГОСТ 7.80, ГОСТ Р 7.0.100.

18. Библиографические записи в пристатейном библиографическом списке нумеруют и располагают в алфавитном или хронологическом порядке.

19. Приложение (приложения) к статье публикуют с собственным заглавием. В 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 желательно привести на отдельном листе. Не допускается создание макросов Microsoft Word для создания графиков и диаграмм.

Расстояние между строками формул должно быть не менее 1 см. Следует четко различать написание букв *n*, *h* и *u*; *g* и *q*; *a* и *d*; *U* и *V*; ξ и ζ ; *v*, ϑ и *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 (P, p; S, s). Латинские буквы подчеркиваются волнистой чертой снизу, греческие – красным цветом, полужирные символы – синим.

Индексы и показатели степени следует писать четко, ниже или выше строки, и отчеркивать дужкой ($\underbrace{\quad}$ для нижних индексов и $\overbrace{\quad}$ для верхних) карандашом. Цифра 0 (нуль), а также сокращения слов в индексах подчеркиваются прямой скобкой $\underline{\quad}$.

Употребление в формулах специальных, в частности, готических и русских букв, а также символов (например, \mathcal{L} , \mathcal{P} , \mathcal{A} , \mathcal{D} , \mathcal{M} , \mathcal{G} , \mathcal{F} , \mathcal{Z} , \mathcal{P} , \mathcal{R} , ∇ , \oplus , \exists и др.) следует особо отмечать на полях рукописи.

Нумерация математических формул приводится справа от формулы курсивом в круглых скобках. Для удобства форматирования следует использовать таблицы из двух столбцов, но без границ. В левом столбце приводится формула, в правом номер формулы.

Ссылки на математические формулы приводятся в круглых скобках курсивом и сопровождаются определяющим словом. Например: согласно уравнению (2) ...

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: РД153-34.0-03.298-2001.Введ. с 01.05.2001. М., 2002. 91с.

ГОСТ 7.80-2000. Библиографическая запись. Заголовок. Общие требования и правила составления. Введ. 2001-07-01. М., 2000. 7с.

Общая схема описания статей из журналов:

Фамилия И. О. автора статьи. Название статьи // Название журнала. Год. №. С.

Статья с одним автором:

Волков А. А. Метод принудительного деления полосы частот речевого сигнала // Электросвязь. 2010. № 11. С. 48-49.

Статья с тремя авторами:

Росляков А., Абубакиров Т., Росляков Ал. Системы поддержки операционной деятельности провайдеров услуг VPN // Технологии и средства связи. 2011. № 2. С. 60-62.

Статья с четырьмя и более авторами:

Сверхширокополосные сигналы для беспроводной связи / Ю. В. Андреев, А. С. Дмитриев, Л. В. Кузьмин, Т. И. Мохсени // Радиотехника. 2011. № 8. С. 83-90.

Общая схема описания электронного документа:

ЗАГОЛОВОК (фамилия, инициалы авторов) ОСНОВНОЕ ЗАГЛАВИЕ
ОБЩЕЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА [Электронный ресурс]
СВЕДЕНИЯ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ЗАГЛАВИЮ : справочник
СВЕДЕНИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ / под ред. И.И. Бун
МЕСТО ИЗДАНИЯ ГОРОД
ИМЯ ИЗДАТЕЛЯ
ДАТА ИЗДАНИЯ
ПРИМЕЧАНИЯ

1. Смирнов А.И. Информационная глобализация и Россия [Электронный ресурс]: вызовы и возможности. М., 2005. 1 CD-ROM.

Описание ресурсов удаленного доступа (интернет-ресурсы) описание сайта:

Название сайта [Электронный ресурс]: сведения, относящиеся к заглавию / сведения об ответственности (это данные о составителях сайта). Город: Имя (наименование) издателя или распространителя, год. URL: <http://www.> (дата обращения: _ .)

Пример:

1. Российская государственная библиотека [Электронный ресурс] / Центр информ. технологий РГБ; ред. Т. В. Власенко; Web-мастер Н. В. Козлова. Москва: Рос. гос. б-ка, 1997. URL : <http://www.rsl.ru>. (дата обращения: 11.12.13)

2. Исследовано в России [Электронный ресурс]: научный журнал / Моск. физ.-техн. ин-т. Долгопрудный: МФТИ, 1998. URL: <http://zhurnal.mipt.rssi.ru>. (дата обращения: 11.12.13)

Материал (текст, статья), расположенный на сайте:

Фамилия И.О. авторов. Заглавие текста на экране [Электронный ресурс] // Заглавие сайта : сведения, относящиеся к заглавию / сведения об ответственности. URL : <http://www.> (дата обращения: . .)

Если нет какой-либо области описания пропускаем.

Пример:

1. Новосибирск [Электронный ресурс] // Википедия: Свободная энциклопедия. URL: <http://www.ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D0%9A%D0%9A%D0%9A%D0%9A%D0%9A%D0%9A%D0%9A%D0%9A> (дата обращения: 11.12.13)

Книга из полнотекстовой электронно-библиотечной системы (эбс)

Книга с 1-3 авторами:

Карпенков С. Х. Экология [Электронный ресурс]: учебник. Электрон. Текстовые

данные. М.: Логос, 2014. 400 с. URL: <http://www.iprbookshop.ru /21892>. ЭБС «IPRbooks».

Книга с 4 и более авторами:

Сборник задач по аналитической геометрии и линейной алгебре [Электронный ресурс]: учеб. пособие / Л. А. Беклемишева [и др.]; под ред. Д. В. Беклемишева. Электрон. текстовые дан. Изд. 3-е, испр. СПб.: Лань, 2008. URL: <http://e.lanbook.com/view/book/76/>

Ссылки внутри текста

Затекстовые библиографические ссылки:

В конце абзаца текста в квадратных скобках [3, с. 25]

3 номер источника в списке литературы с. 25 номер страницы.

Статьи, оформленные с нарушением перечисленных выше правил, редакцией не рассматриваются.

Образец:

УДК 547.541.2.

Иван Иванович Иванов¹, Иван Иванович Сидоров²

^{1,2} *Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акмиллы, Уфа, Россия*

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

¹ *ivanov@mail.ru*

² *nova8@mail.ru*

*Автор, ответственный за переписку: Иван Иванович Иванов,
ivanov@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

Ivan I.Ivanov¹, Ivan I.Sidorov²

^{1,2} *Bashkir State Pedagogical University n.a. M. Akmulla, Ufa, Russia*

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

¹ *ivanov@mail.ru*

² *nova8@mail.ru*

Corresponding author: Ivan I.Ivanov, ivanov@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

Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст

Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

(прописными буквами по центру), оформленная в соответствии с требованиями (даны в конце Правил).

REFERENCES

(транслитерация).

Информация об авторах

И.И. Иванов – доктор социологических наук, профессор;

И.И. Сидоров – доктор социологических наук, профессор.

Information about the authors

I.I. Ivanov – Doctor of Science (Sociology), Professor;

I.I. Sidorov – Doctor of Science (Sociology), Professor.

**ВЕСТНИК
БАШКИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПЕДАГОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
им. М. АКМУЛЛЫ**

**16 +
№4 (72) 2023**

**Редакция не всегда разделяет
мнение авторов.
Статьи публикуются в авторской редакции.**

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г.
Компьютерный набор.
Гарнитура Times.