

Вестник¹⁶⁺

Башкирского государственного
педагогического университета
им. М. Акмуллы



Серия:
Естественные науки

2/2024

ВЕСТНИК



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

Научно-практический журнал

Серия:

Естественные науки

№ 2/ 2024

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

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

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

- Саттаров Венер Нуруллович** главный редактор, д-р биол. наук, профессор, и.о. зав. кафедрой экологии, географии и природопользования ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Воробьева Светлана Леонидовна** д-р с.-х. наук, проректор по образовательной деятельности и молодежной политике, профессор кафедры кормления и разведения сельскохозяйственных животных ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный аграрный университет» (г. Ижевск, Россия).
- Земскова Наталья Евгеньевна** д-р биол. наук, зав. кафедрой «Зоотехния» ФГБОУ ВО «Самарский государственный аграрный университет» (г. Кинель, п.г.т. Усть-Кинельский, Россия).
- Ильясов Рустем Абдузарович** д-р биол. наук, д-р биол. наук, ведущий научный сотрудник лаборатории нейробиологии развития ФГБУН Институт биологии развития им. Н.К. Кольцова РАН (г. Москва, Россия).
- Маннапов Альфир Габдуллович** д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой аквакультуры и пчеловодства ФГБОУ ВО «РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева» (г. Москва, Россия).
- Морева Лариса Яковлевна** д-р биол. наук, профессор кафедры зоологии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар, Россия).
- Седых Татьяна Александровна** д-р биол. наук, зав. кафедрой генетики и химии ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Суханова Наталья Викторовна** д-р биол. наук, зав. кафедрой биоэкологии и биологического образования ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).

- Семенов
Владимир
Григорьевич** д-р биол. наук, профессор, зав. кафедрой морфологии, акушерства и терапии ФГБОУ ВО «Чувашский государственный аграрный университет» (г. Чебоксары, Россия).
- Улугов
Одилджон
Пардаалиевич** канд. с.-х. наук, зав. кафедрой естествознания ОУ «Таджикский государственный финансово-экономический университет» (г. Душанбе, Таджикистан).
- Юлдашбаев
Юсупжан
Артыкович** д-р с.-х.н., профессор, академик РАН, ФГБОУ ВО «РГАУ – МСХА им. К.А. Тимирязева» (г. Москва, Россия).
- Насретдинова
Римма
Наилевна** канд. хим. наук, доцент кафедры физической химии и химической экологии, зам. директора института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях по учебной работе ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (г. Уфа, Россия).
- Маликов
Рамиль
Фарукович** д-р ф.-м. наук, профессор, руководитель научно-исследовательской лаборатории «Системный анализ и математическое моделирование» ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Измаилов
Рамиль
Наильевич** канд. ф.-м. наук, доцент, зав. кафедрой физики и нанотехнологий ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).
- Юсупов
Азат
Равилевич** канд. ф.-м. наук, директор института физики, математики, цифровых и нанотехнологий ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы» (г. Уфа, Россия).

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Агамалиева Д. Б., Бабаева В. Г.</i> ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА	6
<i>Алиев С.С.</i> СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИГИДРОДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА	13
<i>Алиева А. А.</i> ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ: ЗНАЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ	20
<i>Асадова Р. А., Багирзаде Р. З.</i> ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ	29
<i>Бабаев Э. Р., Алишанбейли Г. В.</i> СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ	36
<i>Гурбанова Ф. С., Мамедова И. М., Гусейнов Г. З.</i> КЛИК-ХИМИЯ ТИОЛ-ЕНОВЫХ РЕАКЦИЙ И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ	52
<i>Джафарова Н. А.</i> СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА	60
<i>Исмайлова А.С., Расулов Ч. К., Гасанова Г. Д.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ В ФАРМАЦЕВТИКЕ	67
<i>Мамедов И.А., Джафарова Н.А.</i> ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	77
<i>Мамедов Дж.Ш., Набиев Ф.А., Алиева Г.А., Ахмедбекова С.Ф., Гамбарова Ф. Д., Шахтахтинская З. И.</i> СИНТЕЗ ГЛУТАРАТОВ ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СТИМУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА РАЗВИТИЕ ХЛОПЧАТНИКА	87

<i>Мамедова П.Ш., Мехдиева Л.А., Бабаев Э. Р.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ	99
---	----

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

<i>Абзильдин Т.Т., Гареева С.А.</i> ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ ХАНТНИУМ STRUMARIUM L.	110
--	-----

<i>Гареева С.А., Кудряшова А.А.</i> ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОЯВЛЕНИЯ СТРАТЕГИИ ЖИЗНИ LEONURUS QUINQUELOBATUS GILIB	119
---	-----

<i>Дроздов Д.Н., Суднеко А.А., Купченко О.Н.</i> АНАЛИЗ АНТИГЕННОЙ СТРУКТУРЫ КАЗЕИНОВЫХ БЕЛКОВ МОЛОКА	126
---	-----

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

<i>Общие положения</i>	133
<i>Рекомендуемая структура публикаций</i>	134
<i>Требования к текстовой части статьи</i>	142
<i>Образцы оформления ссылок на литературу</i>	143

Научная статья

УДК 547.541.3

ФАРМАКОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДАЗОЛА

Дурна Бабек гызы Агамалиева¹, Вафа Гидаят гызы Бабаева²

^{1,2} Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан, Nuraybabayeva2008@gmail.com

Аннотация. В представленной работе рассмотрены фармакологически активные свойства имидазолов и их функционально-замещенных производных. Показаны основные лекарственные препараты, синтезируемые на основе производных имидазолов. Отмечены основные области их фармакологического применения.

Ключевые слова: имидазолы, фармакологическая активность, бактерициды, фармакохимия и фармацевтика, лекарственные препараты

Для цитирования: Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б. Фармакологическая активность производных имидазола // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмиллы. Серия: Естественные науки. 2024. №2. С. 6-12.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

PHARMACOLOGICAL ACTIVITY OF IMIDAZOLE DERIVATIVES

Durna Babek Agamaliyeva¹, Vafa Hidayat Babayeva²

^{1,2} Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, of Azerbaijan, Nuraybabayeva2008@gmail.com

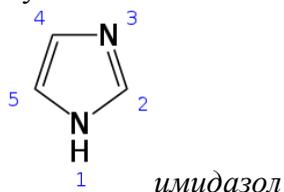
Abstract. The presented work examines the pharmacologically active properties of imidazoles and their functionally substituted derivatives. The main drugs synthesized on the basis of imidazoles derivatives are shown. The main areas of their pharmacological application are noted.

Key words: imidazoles, pharmacological activity, bactericides, pharmacochemistry and pharmaceuticals, drugs

For citing: Babayeva V.H., Aghamaliyeva D.B. Pharmacological activity of imidazole derivatives // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024. №2. pp. 6-12.

Имидазол является основным источником интереса для многих химиков и биологов. Он имеет различные фармакологические возможности. Так, обзорная работа [1] посвящена химии различных производных имидазола и его фармакологическое действие в качестве антигельминтного, противоракового, противогрибкового и противовоспалительного средства. Имидазолы представляют собой гетероатомное плоское пятичленное кольцо. Эти системы имеют разнообразный химический состав с различными физическими и химические свойства, которые можно использовать путем формирования различных производных, имеющих различное фармакологическое действие. Результаты различных комбинаций различных фрагментов с имидазолами и их замены рассматриваются в этом обзоре.

Производные имидазола представляют собой перспективные синтоны для получения разнообразных медицинских препаратов различного назначения [2]. Благодаря таутомерной изомерии атом водорода может находиться у обоих атомов азота (положения 1 и 3)



имидазол

Имидазол является важным предшественником для синтеза целого ряда лекарственных препаратов [3]. Он обладает различной биологической активностью, в том числе оказывает, противораковое, антидепрессивное, противопаразитарное, противосудорожное, противотуберкулезное, противоопухолевое действие, ингибирование циклооксигеназы-2., активность ингибирования ДНК-топоизомеразы, противолейкемическая активность, противомаларийная активность, антиоксидантная активность, противолейшманиальная активность и антигистаминные средства. Обзор литературы показывает, что производные имидазола, бензимидазола, бензоксазола, тетразола и хиназолинонов являются чрезвычайно эффективными соединениями, и большое количество обзоров, доступных для биохимических и фармакологических исследований, подтвердили, что их молекулы полезны против широкого спектра микроорганизмов. Из-за их важности методы их синтеза привлекли внимание химиков-

синтетиков. Поэтому в этом обзоре авторы попытались собрать воедино химию различных производных замещенных имидазола, бензимидазола, бензоксазола, тетразола и хиназолинонов, а также различные фармакологические активности и некоторые важные методологии, использованные для синтеза.

Обзор [4] представляет собой обновленную и расширенную версию исследований имидазолов, представляющих важный класс гетероциклов, который содержит два гетероатома (азота) и две двойные связи. Существует так много соединений, которые содержат имидазольное кольцо и проявляют различные виды фармакологической и биологической активности, такие как противомикробная, противоопухолевая, противоэпилептическая, антигистаминная, антиоксидантная, противовоспалительная, противодиарейная, анальгетическая, что привело к чрезмерному синтезу новых лекарств.

Сообщается [5], что ядро имидазола оказалось необычайно плодотворным источником лекарственных средств. Имидазолы стали важной частью многих фармацевтических препаратов. Широкая категория препаратов, включая противоопухолевые, противогрибковые, кардиопротекторные, альфа-адреноблокаторы, депрессанты ЦНС, противосудорожные, противопротозойные и другие препараты в качестве основного компонента в своем составе содержат имидазольное кольцо. Имидазольное кольцо входит в состав нескольких важных натуральных продуктов, включая пурин, гистамин, гистидин и нуклеиновую кислоту. Препараты имидазола расширили возможности лечения различных заболеваний в клинической медицине. С момента его внедрения в медицину было создано более 1000 соединений в попытке найти другие, обладающие более сильным действием в сочетании с меньшей токсичностью. Учитывая растущую важность этих производных, ощущается необходимость в их обзоре. Целью этой статьи является обзор исследовательских работ, проводимых в области разработки производных имидазола, имеющих фармакологическое значение, а также различных фармакологических аспектов производных имидазола, обладающих противовоспалительной, противомикробной, противораковой, антидепрессивной, противосудорожной и антигипертензивной активностью.

При взаимодействии 2-гуанидинобензоксазола с несколькими галогенированными активными метиленовыми соединениями выявлено образование соответствующих производных дигидроимидазола в условиях отсутствия растворителя с отличным выходом [6]. Проведена антибактериальная оценка синтезированных продуктов в отношении различных видов грамположительных и грамотрицательных бактерий. Большинство продуктов

продемонстрировали высокий ингибирующий эффект. Строение всех соединений охарактеризовано методами ИК, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, масс-спектра и некоторых рентгеновских дифракций.

В работе [7] авторы сосредоточили внимание на антибактериальном действии недавно синтезированных в Иране производных тиазола, имидазола и тетрагидропиримидина на *листерию моноцитогенную*. Для оценки антибактериального эффекта применяли диско-диффузионный метод для измерения диаметра зоны задержки роста и проводили микроразбавления бульона для определения минимальной ингибирующей концентрации. Оценка антибактериального эффекта показала, что только производное тиазола оказывало ингибирующее действие на *Listeria monocytogenes*, а другие производные тиазола, имидазола и тетрагидропиримидина не имели какого-либо ингибирующего действия на этот организм. Ингибирующий эффект производного тиазола проявлялся при минимальной ингибирующей концентрации = 64 и диаметре зоны задержки роста = 23±0,1. В антибиограммном тесте также наибольшая чувствительность была зафиксирована для гентамицина и пенициллина с минимальной ингибирующей концентрацией = 1 мкг/мл. Антибактериальный эффект производных тиазола, имидазола и тетрагидропиримидина отличается друг от друга, и перекрестные связи, такие как присоединение кислорода к тиазольному кольцу в их производном могут усиливать этот эффект. Доказав *in vitro* антибактериальный эффект нового производного тиазола на *Listeria monocytogenes*, чтобы лучше узнать это соединение, следующим шагом будет определение токсичности и терапевтического эффекта на лабораторных животных.

Ряд производных имидазолина представляет собой важный класс соединений, обладающих широкой биологической активностью [8]. Многие производные, которые были эффективно синтезированы, образуют 2-(-2,4-диметоксифенил)-4,5-дигидро-1H-имидазол в качестве исходного материала для синтеза некоторых производных. Структуры были охарактеризованы спектрами FTIR и ¹H-ЯМР. Все синтезированные соединения были оценены на их антимикробную активность в отношении двух видов бактерий (грам +ve) [*S. aureus*, *S. epidermi dis*] и (грамм – ve) [*E. coli*, *Klebsiellla spp*], а также грибов [*C. albicans*] с использованием процедуры микроразведения и сравнения с активностью амоксициллина.

В работе [9] отмечается, что имидазолы представляют собой гетероциклы с пятичленной кольцевой структурой. Гетероциклические соединения в последние годы получили очень большое распространение и заметное место из-за их исключительной фармакологической активности. Имидазольное ядро представляет собой основную синтетическую стратегию в открытии лекарств. Имидазол впервые был назван глиоксалином. Он амфотерен по своей

природе и склонен к атаке электрофилов и нуклеофилов. Он входит в состав пуринового ядра и аминокислоты гистидина, 4-аминоимидазол-5-карбоксамид встречается в природе в виде рибозида. Эта интересная группа гетероциклических соединений обладает различного рода биологической активностью. Различные методы синтеза имидазолов и их реакции открывают огромные возможности в области медицинской химии.

Гетероциклические соединения составляют основное семейство органических соединений. Они чрезвычайно важны для широкого спектра синтетических, фармацевтических и промышленных применений и известны своей биологической активностью. Широкий спектр биологической активности проявляют многие соединения, содержащие в своей структуре пятичленные гетероциклические кольца. Высокие терапевтические свойства этих гетероциклов побудили химиков-медиков синтезировать большое количество новых химиотерапевтических средств. Эти гетероциклические соединения расширили возможности лечения различных заболеваний в клинической медицине [10]. Сообщалось, что имидазолы и тиазолы проявляют фармакологическую активность. Целью этой статьи является обзор опубликованных работ, их химического состава и биологической активности имидазола и тиазола за последние годы.

В еще одной обзорной работе [11] сообщается, что гетероциклы – очень важные функциональные соединения, особенно в медицинской химии. Они не только играют решающую роль в синтезе лекарств, но также составляют часть структуры множества лекарств, витаминов, натуральных продуктов и биомолекул. Значение азолинов и имидазолов в гетероциклах заключается в том, что их производные известны анальгетической, противогрибковой, антигипертензивной, противоожирительной, противораковой и другой биологической активностью. Кроме того, они могут ингибировать бутирилхолинэстеразу, ацетилхолинэстеразу, карбоксилэстеразу и чувство кворума. Благодаря этим свойствам в настоящей статье рассматривается использование азолиновых и имидазольных фрагментов в недавнем синтезе лекарств, основанном как на классических, так и на неклассических методах, причем последний использует микроволновую энергию и энергию ультразвука. Также включено получение из оксазолина наноструктурированного материала, имеющего биомедицинское применение. Таким образом, в настоящее время основное внимание уделяется синтезу азолинов и имидазолов, которые принимают непосредственное участие в получении предшественников лекарств и потенциальных лекарств. Биологически активные свойства производных имидазола также описаны в работах [12,13].

Таким образом, в последние десятилетия проведено множество исследований гетероциклов, особенно имидазольных колец [14] и выявлены их фармакологические свойства, такие как антибактериальные, противогрибковые, противораковые, противовирусные и противодиабетические свойства. Кроме того, побочных эффектов мало. Поиск новых биологически активных имидазолов остается областью интересов. Следовательно, его можно использовать для будущих разработок для получения новых эффективных лекарств. Эти гетероциклы являются важными строительными блоками функциональных молекул, используемых в различных областях. Особое внимание уделено связям, образующимся при образовании имидазола. Препараты имидазола расширили сферу устранения различных дозировок в клиниках.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Uttam Sh., Sandip Th. Chemical and Pharmacological Properties of Imidazoles // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Research. 2014. Vol. 1. N 3. pp. 12-18.

2. Serdaliyeva D., Nyrgozhin T., Satbayeva E., Khayitova M. Review of pharmacological effects of imidazole derivatives // Journal of Clinical Medicine of Kazakhstan. 2022. Vol. 19. N 3. pp. 11-15.

3. Maruthamuthu D., Rajam S., Ruby C., Dileepan Bh. The chemistry and biological significance of imidazole, benzimidazole, benzoxazole, tetrazole and quinazolinone nucleus // Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2016. Vol. 8. N 5. pp. 505-526.

4. Al-Maliki H.S.J., Isahak W. Synthesis and characterization of Imidazole derivatives and catalysis using chemical pharmaceutical compounds // Journal of Advanced Research in Dynamical and Control Systems. 2019. Vol. 11. N 3. pp. 1928-1940.

5. Shrivastava T.P., Patil U.K., Garg S., Singh M.A. Divers pharmacological significance of imidazole derivatives- A Review // Research Journal of Pharmacy and Technology. 2013. Vol. 6. N 1. pp. 44-50.

6. El-Remaily M.A., Mohamed Sh., Soliman A., Hossam A. Synthesis of Dihydroimidazole Derivatives under Solvent Free Condition and Their Antibacterial Evaluation // Biochemistry and Physiology. 2014. Vol. 3. N 3. pp. 139-142.

7. Ghasemi B., Beyzaei H., Hashemi H. Study of Antibacterial Effect of Novel Thiazole, Imidazole, and Tetrahydropyrimidine Derivatives against *Listeria Monocytogenes* // Annals of Military and Health Sciences Research. 2015. Vol. 13. N 3. pp. 103-107.

8. Altameemi H.A., Kamel B., Askar F., Nief O. Synthesis Biological Evaluation and Theoretical Studies of 2-(2,4-Dimethoxyphenyl)-

4,5-Dihydro-1h-Imidazole Derivatives // Journal of Physics Conference Series. 2020. Vol. 1664. pp. 12073-12078.

9. Kumar M., Deepak K., Raj V. Studies on Imidazole and its Derivatives with Particular Emphasis on Their Chemical/biological Applications as Bioactive Molecules/Intermediated to Bioactive Molecule // Current Synthetic and Systems Biology. 2017. Vol. 5. N 1. pp. 135-144.

10. Gupta V., Kant V. A Review on Biological Activity of Imidazole and Thiazole Moieties and their Derivatives // Science International. 2013. Vol. 1. N 7. pp. 253-260.

11. Reves-Arellano A., Garcia J.O., Jaramillo J.T. Synthesis of Azolines and Imidazoles and their Use in Drug Design // Medicinal Chemistry. 2016. Vol. 6. N 9. pp. 561-570.

12. Frank P.V., Poojary M., Damodara N., Chikkanna Ch. Synthesis and antimicrobial studies of some Mannich bases carrying imidazole moiety // Acta Pharm. 2013. Vol. 63. N 2. Pp. 231-239

13. Nageswara T., Venkateswara R. Synthesis, biological evaluation and molecular properties of novel imidazole derivatives as antibacterial agents // Asian Journal of Research in Chemistry. 2019. Vol. 12. N 3. pp. 157-161.

14. Godge R., Dique A., Kolhe K. An overview of imidazole derivatives of imidazole and its pharmacological applications // Asian Journal of Research in Chemistry. 2023. Vol. 16. N 1. pp. 71-77.

Информация об авторах

В.Г. Бабаева – старший научный сотрудник лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений»;

Д.Б. Агамалиева – кандидат химических наук, заведующая лабораторией «Ингибиторы коррозии и консервационные материалы».

Information about the authors

V.G. Babaeva – art. scientific. sotr. Laboratory "Study of antimicrobial properties and biological damage";

D.B. Agamaliyeva – Candidate of Chemical Sciences, Head. laboratories "Corrosion inhibitors and conservation materials".

Статья поступила в редакцию 22.03.2024; принята к публикации 26.04.2024.

The article was submitted 22.03.2024; accepted for publication 26.04.2024.

Научная статья
УДК 547.541.3

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИГИДРОДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

Санан Самед оглу Алиев

Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан, sanaliyev26@gmail.com

Аннотация. Дигидродициклопентадиен является промежуточным продуктом в процессе гидрирования дициклопентадиена. В этой работе показаны основные свойства, способы получения и области применения дигидродициклопентадиена. Показано, что основными процессами, в которых находит применение этот циклоолефин, являются реакции полимеризации и сополимеризации. Он является ключевым сырьем для получения ценных промышленно важных полимерных материалов.

Ключевые слова: дигидродициклопентадиен, гидрирование, тетрагидродициклопентадиен, катализаторы гидрирования, эндо- и экзо-изомеры

Для цитирования: Алиев С.С. Синтез, свойства и области применения дигидродициклопентадиена // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 13-19.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

SYNTHESIS, PROPERTIES AND FIELDS OF APPLICATION OF DIHYDRODICYCLOPENTADIENE

Sanan S. Aliyev

Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, of Azerbaijan, sanaliyev26@gmail.com

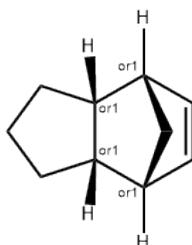
Abstract. Dihydrodicyclopentadiene is an intermediate product in the hydrogenation process of dicyclopentadiene. This work shows the basic

properties, methods of preparation and applications of dihydrodicyclopentadiene. It has been shown that the main processes in which this cycloolefin is used are polymerization and copolymerization reactions. It is a key raw material for the production of valuable industrially important polymer materials

Key words: dihydrodicyclopentadiene, hydrogenation, tetrahydrodicyclopentadiene, hydrogenation catalysts, endo- and exo-isomers

For citing: Aliyev S.S. Synthesis, properties and fields of application of dihydrodicyclopentadiene // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No 2. pp. 13-19.

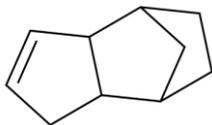
5,6-Дигидродициклопентадиен (ДЦД) представляет собой органическое соединение, которое вызвало значительный интерес научного сообщества благодаря своим многообещающим применениям в различных областях [1].



Этот циклоалкен при комнатной температуре существует в виде бесцветной жидкости, но с ним следует обращаться с осторожностью из-за его воспламеняемости и летучести. Он имеет следующие физико-химические показатели: молекулярная масса $C_{10}H_{14}$ 134, плотность $1,1 \text{ г/см}^3$, температура плавления 57°C , температура кипения $103\text{-}105^{\circ}\text{C}$ (давление 12 торр; 1 торр составляет 0,0013 атм.). Обширные исследования были сосредоточены на изучении потенциала ДЦД в синтезе других соединений и его универсальности в научных исследованиях. 5,6-Дигидродициклопентадиен был тщательно исследован на предмет его потенциального применения в широком спектре областей научных исследований. Одной из примечательных областей является его потенциал в качестве топливной добавки, поскольку он предлагает возобновляемую и нетоксичную альтернативу обычным присадкам. Хотя точный механизм действия 5,6-дигидродициклопентадиена еще изучается, современные знания позволяют предположить, что его взаимодействие с различными ферментами и белками играет решающую роль. Считается, что эти взаимодействия происходят посредством водородных и ковалентных связей, что позволяет ДЦД модулировать их активность. Кроме того,

считается, что 5,6-дигидродициклопентадиен взаимодействует с другими молекулами посредством сил Ван-дер-Ваальса, которые представляют собой слабые силы притяжения между молекулами.

Известен также 8,9-дигидродициклопентадиен (3а,4,5,6,7,7агексагидро-4,7-метано-1Н-инден, или трицикло[5.2.1.0^{2,6}]-дец-3-ен.



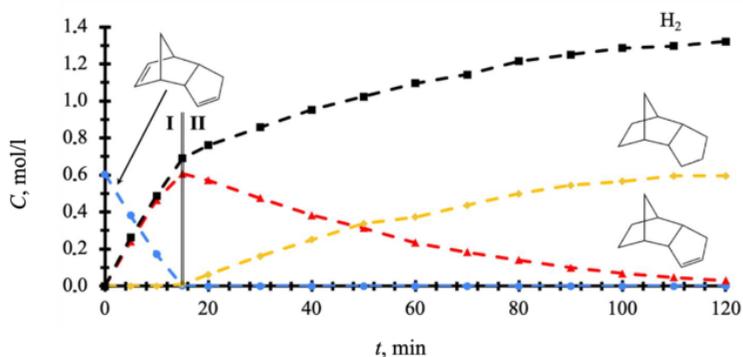
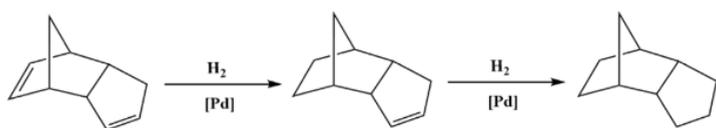
В литературе известны некоторые способы получения ДЦД. Так, в патенте [2] описан способ получения дигидродициклопентадиена посредством непрерывной реакции, включающий следующие стадии: одновременную закачку раствора кислоты и жидкого ДЦД в молярном соотношении (0,5-5):1 в последовательно соединенный реактор смешанного потока, реактор трубчатого типа или микроструктурный реактор, в который и из которого реакционная жидкость может течь, регулируя температуру реакции от 20 до 120°C, контролируя скорость потока, чтобы гарантировать, что общее время удерживания реакционной жидкости в реакторе составляет от 0,5 с до 3 минут, и реагируя с реакционной жидкостью в реакторе с получением дигидродициклопентадиена. Этот метод требует короткого времени реакции и высокой эффективности; температуру легко контролировать; а полученный продукт имеет высокий выход и высокое качество.

Способ получения дигидродициклопентадиена включает смешивание источника ДЦД по меньшей мере с одним растворителем и по меньшей мере с одним реакционноспособным компонентом в присутствии источника водорода и катализатора селективного гидрирования, при этом растворитель и реакционноспособный компонент легко отделяются от ДЦД, способствующие образованию ДЦД по сравнению с тетрагидродициклопентадиеном.

В работе [4] сообщается, что реакция ацетата меди(II) с 3-фуранкарбоновой кислотой (Hfur) и 5-нитро-2-фуранкарбоновой кислотой (Hnfur) с участием 4-фенилпиридина (phpy) в ацетонитриле привела к образованию мооядерных комплексов $[Cu(L)_2(phpy)_2(H_2O)] \cdot solv$ ($L = mex$ (1), $nfur$ (2); $solv = phpy$ (1)), структура которых установлена методом прямого рентгеноструктурного анализа монокристаллов. По данным рентгеноструктурного анализа комплексообразующая компонента в 1 и 2 находится в искаженном квадратно-пирамидальном окружении (CuN_2O_3); основание пирамиды образовано монодентатно связанными атомами кислорода фур-/н-фуранионов и парой атомов азота phpy-фрагментов, а молекула воды занимает аксиальное положение. Впервые обнаружено, что

наночастицы меди, иммобилизованные на поверхности γ - Al_2O_3 , полученные химическим восстановлением 1 и 2 (предварительно осажденных на поверхность из раствора) тетрагидроборатом натрия, проявляют высокую селективность моногидрирования трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диена (ДЦПД) с образованием трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дец-4-ена (5,6-дигидроциклопентадиен, ДЦД). Испытания каталитической активности показывают высокую селективность (до 100 %) исследованных катализаторов в реакции частичного гидрирования до ДЦД в условиях непрерывного процесса даже при высоких степенях конверсии (до 96 %) и при избытке водорода. Термическое поведение 1 и 2 изучали методом одновременного термического анализа (СТА).

В работе [5] изучены основные пути жидкофазного гидрирования *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диена (ДЦПД (1)) в присутствии палладиевого катализатора ПК-25 (Pd/γ - Al_2O_3 , 0,25% Pd). Все продукты реакции были идентифицированы и проверен материальный баланс. Для гидрирования (1) были выбраны мягкие условия, чтобы гарантировать сохранение норборнанового каркаса. Для (1), как и для других производных норборнена, подтвержден эффект преобладающей адсорбции двойной связи норборнена на активном центре (АС) палладия, в отличие от других типов двойных связей. На основе совокупности экспериментальных и теоретических данных предложен последовательный механизм процесса, при котором единственным конечным продуктом получается *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декан (3). Кинетический порядок по (1) оказался равным нулю в широком диапазоне его начальных концентраций; Показано, что гидрирование промежуточного циклоалкена – *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3-ена (2) – имеет первый кинетический порядок. Далее были определены параметры активации жидкофазного гидрирования как (1), так и (2). На основе подхода Ленгмюра-Хиншелвуда и концепции множественной адсорбции субстратов на одном АС разработана адекватная кинетическая модель процесса. Показано, что три стадии процесса, протекающие по двум маршрутам, существенно влияют на скорость реакции. Оценены константы скорости этих стадий реакции и константы адсорбции комплексов АС с ненасыщенными соединениями.



Изучено гидрирование дициклопентадиена (ДЦПД) в тетрагидродициклопентадиен (ТГДЦПД) на катализаторе из никелевого сплава СРНК-4 [6]. ГХ-МС анализ показал, что реакция представляет собой последовательный процесс с двумя гидрированными интермедиатами. Моделирование методом DFT подтвердило, что двойную связь в норборненовом кольце легче насыщать, чем в циклопентеновом кольце, поэтому основным промежуточным соединением является 8,9-дигидродициклопентадиен (8,9-ДГДЦПД). По сравнению с Ni Ренея SRNA-4 проявляет значительно более высокую активность и заставляет реакцию протекать при более низкой температуре. Были оптимизированы условия реакции, включая температуру и давление водорода. Оптимальное давление водорода составляет 1,5 МПа. Чтобы избежать разложения ДКПД, была разработана двухстадийная операция: 373 К в течение 1 часа и затем 403 К в течение еще 4 часов. В этих условиях выход ТГДХПД достигает 98,5%. Кажущуюся кинетику также рассчитывали с использованием данных «концентрация-время», полученных в экспериментах. Энергия активации реакций ДЦПД в 8,9-ДГДЦПД и 8,9-ДГДЦПД в ТГДЦПД составляет 22,8 кДж/моль и 40,9 кДж/моль соответственно.

Исследована олигомеризация дициклопентадиена (ДЦПД, смесь *эндо*- и *экзо*-изомеров), 8,9-дигидродициклопентадиена (Н-ДЦПД), *экзо*-ДЦПД и *эндо*-ДЦПД, катализируемая $\text{TiCl}_4/\text{Et}_2\text{AlCl}$ [7]. Олигомеры, содержащие 2,3-цепные звенья, получают с хорошими выходами. *Эндо*-ДЦПД менее реакционноспособен, чем *экзо*-изомер, демонстрируя реакционную способность, сравнимую с реакционной способностью частично насыщенного Н-ДЦПД. Хотя все продукты, полученные в результате олигомеризации *экзо*-изомера и Н-ДЦПД, являются аморфными, из *эндо*-изомера при низком соотношении ДЦПД/Ti получается кристаллический стереорегулярный тетрамер, имеющий 2,3-*экзо*-дисиндиотактическую структуру. Результаты

показывают, что наличие двойной связи в циклопентеновом кольце, пространственное расположение циклопентена и условия олигомеризации играют фундаментальную роль в создании уникального кристаллического материала. Сообщается также о гидрировании и эпексидировании полученных продуктов.

Сополимеризация этилена и циклоолефинов [циклопентена (CPE), циклогексена (CHX), циклогептена (CHP), циклооктена (COT), циклододецена (CDO), норборнена (NB) и 5,6-дигидродициклопентадиена HDCPD] и циклодиолефинов [1,3-циклопентадиен (CPD), 1,4-циклогексадиен (CHD), 1,5-циклооктадиен (COD), 2,5-норборнадиен (NBD) и дициклопентадиен (DCPD)] была исследована с использованием катализатора с ограниченной геометрией, диметилсилиллана, (тетраметилциклопентадиенил)(N-трет-бутил)дихлорид титана с метилизобутилалюмоксаном в качестве сокатализатора [8]. При сополимеризации с циклоолефинами олефины, за исключением CHX, CDO и HDCPD, сополимеризовались по режиму 1,2-внедрения со следующей реакционной способностью: NB > CHP > COT > CPE. При сополимеризации с циклодиолефинами были получены соответствующие сополимеры, за исключением сополимеризации с ЦГД. В сополимерах ХПК и НБД обнаружена сшивающая фракция. Реакционная способность циклодиолефинов, за исключением ХПК, была выше, чем у циклоолефинов. CPD сополимеризовали посредством 1,2-, 1,4- или 1,2-вставки димеризованного DCPD. Сополимеризация с ХПК показала своеобразное поведение в условиях сополимеризации с высокой концентрацией ХПК в сырье.

Сообщалось о сополимеризации этилена и 5,6-дигидродициклопентадиена (HDCPD), который легко получить региоселективным гидрированием дициклопентадиена [9]. В качестве катализатора использовали *o*-фенилен-мостиковый аналог катализатора с ограниченной геометрией (CGC) $[\text{Me}_2\text{Si}(\eta\text{-Me}_4\text{C}_5)(\text{NtBu})\text{TiCl}_2]_8$, активированный $(\text{Ph}_3\text{C})^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ предшественником реакции сополимеризации. Сополимер был четко охарактеризован посредством анализа одно- и двумерных спектров ЯМР. Катализатор также оказался активным при терполимеризации HDCPD, норборнена и этилена.

Таким образом, дигидродициклопентадиен является промежуточным продуктом гидрирования ДЦПД и наличие в его структуре двойной связи делает его весьма перспективным мономером для синтеза целого ряда важных промышленных полимерных материалов. Разработка новых полимеров на основе дигидроДЦПД создает хорошие предпосылки для проведения систематических исследований в области синтеза новых полимерных материалов на основе дигидродициклопентадиена.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Peters R. Low-molecular-weight model study of peroxide cross-linking of ethylene-propylene-diene rubber using gas chromatography and mass spectrometry II. Addition and combination reactions // J. Chromatogr. A. 2008. Vol. 1201. pp. 151-160.
2. Pat. 102351652B. CN. 2011. Method for preparing dihydrodicyclopentadiene through continuous reaction.
3. Pat. 7078577B2. US. 2003. DihydroDicyclopentadiene production / Webber K. /
4. Koshenskova K.A., Lutsenko I.A., Nebykov D.N., Mokhov V.M. Cu(II) complexes as catalyst precursors in the process of selective hydrogenation of diene hydrocarbons // Polyhedron. 2023. Vol. 230. N 1. pp. 116-208.
5. Zamalyutin V.V., Katsman E.A., Tkachenko O.Yu., Flid V.R. A kinetic mode and mechanism for liquid-phase heterogeneous hydrogenation of dicyclopentadiene // Petroleum Chemistry. 2023. Vol. 63. N 5. pp. 959-967.
6. Zou J., Zhang X., Kong J., Wang L. Hydrogenation of Dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 // Fuel. 2008. Vol. 87. N 17-18. pp. 3655-3659.
7. Zanchin G., Leone G., Pierro I., Rapallo A. Addition Oligomerization of Dicyclopentadiene: Reactivity of *Endo* and *Exo* Isomers and Postmodification // Macromolecular Chemistry and Physics. 2017. Vol. 218. N 11. pp. 602-610.
8. Naqa N. Copolymerization of ethylene with cycloolefins or cycloolefins by a constrained-geometry catalyst // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. 2005. Vol. 43. N 6. pp. 1285-1291.
9. Sung J., Jina Y., Kim B. Copolymerization of 5,6-Dihydrodicyclopentadiene and Ethylene // Macromolecules. 2008. Vol. 41. N 11. pp. 32-39.

Информация об авторе

С.С. Алиев – докторант лаборатории «Циклоолефины».

Information about the author

S.S. Aliyev – doctoral student of laboratory "Cycloolefins".

Статья поступила в редакцию 29.04.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 29.04.2024; accepted for publication 26.05.2024.

**ДЗЕТА-ПОТЕНЦИАЛ: ЗНАЧЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ
МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Афина Абдулла гызы Алиева

*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и
образования Азербайджана, Баку, Азербайджан,
mailing@expo.az*

Аннотация. Дзета-потенциал и его определение является одним из решающих факторов в химических процессах и реакциях. С целью определения дзета-потенциала используют специальные аналитические приборы, благодаря которым удается находить размеры частиц, участвующих в реакциях. В представленной работе нами рассмотрены основные методы определения дзета-потенциала, используемые в практической сфере.

Ключевые слова: дзета-потенциал, электрофорез, электрокинетический потенциал, коллоидные системы, флокуляция

Для цитирования: Алиева А.А. Дзета-потенциал: значение и основные методы определения // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. №2. С. 20-28.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

**STIMULATING EFFECT OF PETROLEUM ACID
SALTS ON PLANTS**

Afina Abdulla Aliyeva

*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education
of Azerbaijan Republic, Baku, of Azerbaijan, mailing@expo.az*

Abstract. Zeta potential and its determination is one of the decisive factors in chemical processes and reactions. To determine the zeta potential, special analytical instruments are used, thanks to which it is possible to find the sizes of particles participating in reactions. In the presented work, we consider the main methods for determining the zeta potential used in the practical field

Keywords: zeta potential, electrophoresis, electrokinetic potential, colloidal systems, flocculation

For citing: Aliyeva A.A. Zeta-potential – meaning and basic methods of determination // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024. №2. pp. 20-28.

Дзета-потенциал представляет собой электрокинетический потенциал в коллоидных дисперсиях. В литературе он обычно обозначается греческой буквой дзета (ζ), отсюда и его название ζ -потенциал. Он измеряется в вольтах (В) или мвольтах (мВ) [1]. ζ -потенциал является ключевым показателем стабильности коллоидных растворов. Зависимость стабильности коллоидов от величины дзета-потенциала показана в табл. 1.

Таблица 1.

Зависимость стабильности коллоида от величины дзета-потенциала

ζ , мВ	Поведение стабильности
от 0 до ± 5	Быстрая коагуляция или флокуляция
± 10 до ± 30	Начальная нестабильность
± 30 до ± 40	Средняя стабильность
± 40 до ± 60	Хорошая стабильность
>61	Отличная стабильность

Эти исследования были широко рассмотрены в работах [2,3]. Проведен анализ литературных данных о методах экспериментального измерения дзета-потенциала наноразмерных частиц [4]. Определен дзета-потенциал частиц водных растворов поверхностно-активных веществ лаурилсульфата натрия (ЛСН), лауратсульфата натрия (СЭК) и их смесей при помощи системы Zetasizer. О методах определения дзета-потенциала широко сообщалось в работах [5-12].

В работе [13] авторы используют полиуретановые нанопористые материалы в резистивном методе импульсного зондирования для характеристики наночастиц и химии поверхности с помощью измерения скоростей транслокации частиц, которые могут быть использованы для определения дзета-потенциала отдельных наночастиц. Изменения размеров и дзета-потенциала фосфатидилхолиновых липосом с включенными нутрицевтиками в процессе их инициированного окисления исследовано в работе [14].

ζ -Потенциал (ZP) является одним из ключевых физических свойств, характеризующих поведение наночастиц в коллоидных растворах [15]. Несмотря на многочисленные попытки рассчитать и аккуратно интерпретировать ZP, до сих пор не достигнуто полное понимание различных факторов, влияющих на его значения, даже для

стандартных оксидов металлов, особенно с учетом высоких ионных концентраций и влияния температуры. Ранее авторы работы предложили прямой подход для расчета ZP на основе моделирования неравновесной молекулярной динамики (NEMD). Здесь мы исследуем водные растворы NaCl, RbCl, CaCl₂, SrCl₂ и Na₂C₂O₄, взаимодействующие с поверхностями TiO₂ и SiO₂, и показываем контрастное поведение ZP этих оксидов металлов, объясненное теоретическими открытиями, полученными с помощью молекулярного моделирования. Авторы показывают, что как поверхностно-специфичные, так и ион-специфические свойства играют ключевую роль в наблюдаемой электрокинетике. Кроме того, мы исследуем влияние концентрации и температуры на ZP выбранных систем и обсуждаем измерение ZP систем с поверхностями и ионами, смоделированными с использованием масштабированных парциальных зарядов. Наши результаты хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными и отражают все ключевые особенности ZP, предсказанные теорией или выявленные экспериментами, и продвигают микроскопическое описание границ раздела твердого тела и жидкости, способствуя дальнейшему применению предлагаемого подхода NEMD.

Показано [16], что ZetaSpin определяет зета-потенциал путем измерения потенциала потока, генерируемого при вращении образца в форме диска вокруг своей оси при погружении в жидкость. Аппарат и процедура, разработанные для ZetaSpin в водных растворах, были адаптированы для использования в сильно неполярных жидкостях, таких как алканы, допированные поверхностно-активными веществами. Пожалуй, самым неожиданным является необходимость в течение до 10 мин (вместо доли секунды для водных растворов) электрометра отображать изменения потенциала течения в ответ на изменения скорости вращения. Четыре теста (предполагаемые теорией) подтверждают, что потенциал, о котором в конечном итоге сообщил электрометр, действительно был потенциалом потока. По сравнению с электрофорезом, ZetaSpin не требует значения длины Дебая, позволяет избежать осложнений, вызванных зависимостью электрофоретической подвижности от электрического поля, и может использоваться как с плоскими образцами, так и с коллоидными частицами.

В работе [17] предлагается простой метод измерения дзета-потенциалов полимерных наночастиц размером менее 50 нм. Хотя измерения дзета-потенциала наночастиц или эмульсий размером более 50 нм были успешно проведены, дзета-потенциалы эмульсий или наночастиц размером менее 50 нм не могли быть точно измерены в области чрезвычайно низкой проводимости с помощью обычного электрофореза с He-Ne-лазером. Однако дзета-потенциалы наночастиц размером менее 50 нм были измерены в области тонких двойных

электрических слоев путем добавления хлорида натрия, а дзета-потенциалы в условиях без хлорида натрия можно было предсказать путем экстраполяции измеренных потенциалов. Электрофоретическая подвижность наночастиц размером 150 нм, стабилизированных додецилсульфатом натрия, была такой же, как рассчитанная на основе экстраполяции измеренных значений. Дзета-потенциалы наночастиц размером менее 50 нм, стабилизированных додецилсульфатом натрия, можно рассчитать с помощью той же процедуры.

Авторы работы [18] вычисляют электростатический потенциал на поверхности, или дзета-потенциал ζ , заряженной частицы, заключенной в коллоидную суспензию, используя гибридную мезоскопическую модель. Показано, что для слабозмущающих электрических полей значение ζ , полученное в установившемся режиме при электрофорезе, статистически неотлично от ζ в термодинамическом равновесии. Они количественно оценили влияние концентрации противоионов на ζ . Авторы также оценивали актуальность разрешения решетки для расчета ζ и обсуждают, как определить эффективный электростатический радиус.

Известно, что электрическая природа целлюлозных волокон определяет механизмы флокуляции, удержания и дренажа в процессе изготовления бумаги [19]. Дзета-потенциал (ζ) предоставляет полезную информацию для лучшего контроля химического состава проточной части, например, дозирования химических добавок. Целью данной работы было изучение двух электрокинетических свойств (ζ -потенциал и катионная потребность) в ECF (без элементарного хлора) и TCF (полностью не содержащий хлора) беленых целлюлоз из эвкалипта и льна, а также изучить влияние pH и проводимости на измерения такие свойства получены с помощью различных методов, основанных на потоковом потенциале, электрофорезе, полиэлектролитном титровании и коллоидном титровании. Измерения электрокинетических свойств, выполненные при высоких значениях проводимости ($C > 0,1$ мСм/см), не позволили различить типы целлюлозы по электрическому заряду. Фактически, используемая проводимость оказала сильное влияние на измерения и сместила ζ -потенциал к менее отрицательным значениям на высоких уровнях и к более отрицательным значениям на низких уровнях. Метод потокового потенциала оказался более чувствительным к изменениям свойств (pH и проводимости) суспензии волокон, чем электрофорез. Проводимость также влияла на адсорбцию полиэлектролита при определении катионной потребности. Исследование также включало оценку влияния низкой проводимости ($0,01 < C < 0,1$ мСм/см), что позволило легко различать типы волокон и процессы отбеливания. Судя по результатам, для точной характеристики и идентификации не только типов целлюлозы, но и воздействия механической, химической и биохимической обработки на волокна требуется измерение

электрокинетических свойств при фиксированном рН и низкой проводимости.

Таким образом, основным методом определения дзета-потенциала является метод динамического рассеяния света (ДРС). В этом направлении нами проведен ряд работ [20-23] по применению метода ДРС в различных сферах исследований. В этих работах показано применение метода ДРС в полимерной химии, биомедицине и нанотехнологии, рассмотрены основные методы расчета дзета-потенциала для определения стабильности коллоидных систем.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Беленький Д., Балаханов Д., Лесников Е. Определение дзета-потенциала. Краткий обзор основных методов // Аналитика. 2017. № 3. С. 41-47.
2. Salgyn S., Bahadir S. Zeta Potentials and Isoelectric Points of Biomolecules: The Effects of Ion Types and Ionic Strengths // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. pp. 12404-12414.
3. Варехов А.Г. Измерения электрокинетического потенциала частиц биокolloидов // Научное приборостроение. Серия Физика. 2017. № 4. С. 131-137.
4. Таипова Р.Н., Габдрахманов И.В., Сибгатуллина Р.Н., Дедешин В.М. Измерение дзета-потенциала коллоидных растворов // Тез. докл. Международной конференции «Современная наука: актуальные вопросы, достижения и инновации». – 2019. – Пенза, РФ. – С. 124-126.
5. Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А., Паршина Т.Ю., Пешкова Т.А. Закономерности измерения структурных связей (электрокинетического потенциала) глинистых частиц в водном растворе // Современные проблемы науки и образования. 2015. Т. 2. №2. С. 31-35.
6. Середин В.В., Красильников П.А., Медведева Н.А. Измерение электрокинетического потенциала глинистых коллоидов в водной и углеводородной средах // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017. № 1. С. 66-74
7. Медведева Н.А., Алванян К.А., Мальгина Ю.О., Середин В.В. Изменение дзета-потенциала глин, подверженных сжатию. // Недропользование. 2019. № 2. С. 46-52.
8. Алванян К.А., Медведева Н.А., Драчева Н.А., Потураев П.С., Метляков А.Д. Влияние внешних факторов на агрегативную устойчивость глинистых суспензий // Вестник Пермского Университета. Серия Химия. 2019. № 4. С. 15-21.
9. Игнаткина В.А., Бочаров В.А., Аксенова Д.Д., Каюмов А.А. Электрокинетический потенциал поверхности ультратонких сульфидов

и флотоактивность минералов // Цветная металлургия. Известия Вузов. 2017. № 1. С. 4-12.

10. Небавская К.А., Сарапулова В.В., Саббатовский К.Г., Соболев В.Д. Влияние дзета-потенциала поверхности ионообменных мембран на развитие равновесной и неравновесной электроконвекции // Конденсированные среды. Межфазные границы. 2016. Т. 18. № 3. С. 5-12.

11. Патент РФ № 2746992С1. Способ получения стандартов сравнения для измерения электрокинетического (дзета) потенциала / Аверин Д.В., Межеумов И.Н., Бельский Д.И., Хижняк С.Д. Пахомов П.М. – 2020.

12. Манило М.В. Влияние буферных растворов на электрокинетический потенциал многослойных углеродных нанотрубок и адсорбцию ими глицина // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2018. Т. 16. № 1. С. 13-22.

13. Blundell E.L., Vogel R., Platt M. Determination of Zeta Potential via Nanoparticle Translocation Velocities through a Tunable Nanopore: Using DNA-modified Particles as an Example // J. VIS. EXP. 2016. VOL. 116. pp. e54577-e54582.

14. Сажина Н.Н., Плащина И.Г., Семенова М.Г., Пальмина Н.П. Изменения размеров и дзета-потенциала фосфатидилхолиновых липосом с включенными нутрицевтиками в процессе их иницированного окисления // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 89-95.

15. Biriukov D., Fibich P., Predota M. Zeta Potential Determination from Molecular Simulations // J. Phys. Chem. – 2020. – Vol. 124, N 5. – pp. 3159-3170.

16. Prieve D.C., Yezer B.A., Keyl X., Khair A. Determination of the zeta potential of planar solids in nonpolar liquids // Journal of Colloid and Interface Sciences. – 2021. – Vol. 592. – N 6. – pp. 271-278.

17. Kang H.S., Kwon S-S., Nam Y-S., Sang H. Determination of zeta potentials of polymeric nanoparticles by the conductivity variation method // J. Colloid Interface Sciences. – 2002. – Vol. 255. – N 2. – pp. 352-355.

18. Giupponi G., Pagonabarra I. Determination of the zeta potential for highly charged colloidal suspensions // Philosophical transactions of the Royal Society A. – 1945. – Vol. 369. – N 6. – pp. 122-127.

19. Cadena E.M., Garcia J., Vidal T., Torres A.L. Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions // Cellulose. – 2009. – Vol. 16. – N 1. – pp. 491-500.

20. Алиева А.А. Применение метода ДРС в биомедицине // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. 2021. № 2. С. 6-15.

21. Алиева А.А. Применение метода ДРС в полимерной химии // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. 2022. № 1. С.12-18.

22. Алиева А.А. Применение метода ДРС в полимерной химии // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. 2022. № 3. С. 47-56.

23. Aliyeva A.A. Application of the dynamic light scattering method in nanotechnology // News of Azerbaijan Higher Technical Educational Institutions. 2022. N 4. pp. 39-46.

REFERENCES

1. Belenky D., Balakhanov D., Lesnikov E. Determination of zeta potential. Brief overview of the main methods // Analytics. 2017. No. 3. pp. 41-47.

2. Salgyn S., Bahadir S. Zeta Potentials and Isoelectric Points of Biomolecules: The Effects of Ion Types and Ionic Strengths // Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. pp. 12404-12414.

3. Varekhov A.G. Measurements of the electrokinetic potential of biocolloid particles // Scientific Instrument Engineering. Physics series. 2017. No. 4. pp. 131-137.

4. Taipova R.N., Gabdrakhmanov I.V., Sibgatullina R.N., Dedeshin V.M. Measurement of the zeta potential of colloidal solutions // Proc. report International conference "Modern science: current issues, achievements and innovations." – 2019. – Penza, Russian Federation. – pp. 124-126.

5. Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A., Parshina T.Yu., Peshkova T.A. Regularities of measuring structural bonds (electrokinetic potential) of clay particles in an aqueous solution // Modern problems of science and education. 2015. T. 2. No. 2. pp. 31-35.

6. Seredin V.V., Krasilnikov P.A., Medvedeva N.A. Measurement of the electrokinetic potential of clay colloids in aqueous and hydrocarbon environments // Geoecology. Engineering geology, hydrogeology, geocryology. 2017. No. 1. pp. 66-74.

7. Medvedeva N.A., Alvanyan K.A., Malgina Yu.O., Seredin V.V. Change in zeta potential of clays subject to compression. // Subsoil use. 2019. No. 2. pp. 46-52.

8. Alvanyan K.A., Medvedeva N.A., Dracheva N.A., Poturaev P.S., Metlyakov A.D. The influence of external factors on the aggregative stability of clay suspensions // Bulletin of Perm University. Chemistry series. 2019. No. 4. pp. 15-21.

9. Ignatkina V.A., Bocharov V.A., Aksenova D.D., Kayumov A.A. Electrokinetic potential of the surface of ultrathin sulfides and flotation activity of minerals // Non-ferrous metallurgy. News of Universities. 2017. No. 1. pp. 4-12.

10. Nebavskaya K.A., Sarapulova V.V., Sabbatovsky K.G., Sobolev V.D. The influence of the zeta potential of the surface of ion-exchange membranes on the development of equilibrium and nonequilibrium electroconvection // *Condensed media. Interphase boundaries*. 2016. T. 18. No. 3. pp. 5-12.

11. RF Patent No. 2746992C1. Method for obtaining reference standards for measuring electrokinetic (zeta) potential / Averin D.V., Mezheumov I.N., Beleky D.I., Khizhnyak S.D. Pakhomov P.M. – 2020.

12. Blundell E.L., Vogel R., Platt M. Determination of Zeta Potential via Nanoparticle Translocation Velocities through a Tunable Nanopore: Using DNA-modified Particles as an Example // *J. Vis. Exp.* 2016. Vol. 116. pp. e54577-e54582.

13. Blundell E.L., Vogel R., Platt M. Determination of Zeta Potential via Nanoparticle Translocation Velocities through a Tunable Nanopore: Using DNA-modified Particles as an Example // *J. VIS. EXP.* 2016. VOL. 116. pp. e54577-e54582.

14. Cazhina N.N., Plashchina I.G., Semenova M.G., Pal'mina N.P. Izmeneniya razmerov i dzeta-potenciala fosfatidilholinovyh liposom s vklyuchennymi nutricevtikami v processe ih iniciirovannogo okisleniya // *Kolloidnyj zhurnal*. 2020. T. 82. № 1. pp. 89-95.

15. Biriukov D., Fibich P., Predota M. Zeta Potential Determination from Molecular Simulations // *J. Phys. Chem.* – 2020. – Vol. 124, N 5. – pp. 3159-3170.

16. Prieve D.C., Yezer B.A., Keyl X., Khair A. Determination of the zeta potential of planar solids in nonpolar liquids // *Journal of Colloid and Interface Sciences.* – 2021. – Vol. 592. – N 6. – pp. 271-278.

17. Kang H.S., Kwon S-S., Nam Y-S., Sang H. Determination of zeta potentials of polymeric nanoparticles by the conductivity variation method // *J. Colloid Interface Sciences.* – 2002. – Vol. 255. – N 2. – pp. 352-355.

18. Giupponi G., Pagonabarraqa I. Determination of the zeta potential for highly charged colloidal suspensions // *Phylosophical transactions of the Royal Society A.* – 1945. – Vol. 369. – N 6. – pp. 122-127.

19. Cadena E.M., Garcia J., Vidal T., Torres A.L. Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions // *Cellulose.* – 2009. – Vol. 16. – N 1. – pp. 491-500.

20. Aliyeva A.A. Application of the DRS method in biomedicine // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. 2021. No. 2. pp. 6-15.

21. Aliyeva A.A. Application of the DLS method in polymer chemistry // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. 2022. No. 1. pp.12-18.

22. Aliyeva A.A. Application of the DLS method in polymer chemistry // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University. 2022. No. 3. pp. 47-56.

23. Aliyeva A.A. Application of the dynamic light scattering method in nanotechnology // News of Azerbaijan Higher Technical Educational Institutions. 2022. N 4. pp. 39-46.

Информация об авторах

А.А. Алиева – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Изучение проблем катализа спектроскопическими методами».

Information about the authors

A.A. Aliyeva – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Studying the problems of catalysis by spectroscopic methods".

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; принята к публикации 13.05.2024.

The article was submitted 08.04.2024; accepted for publication 13.05.2024.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья

УДК 547.541.3, 547.542.7

ПРИМЕНЕНИЕ СОЛЕЙ НЕФТЯНЫХ КИСЛОТ В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

Рена Ахад гызы Асадова¹, Рена Закир гызы Багирзаде²[©]

^{1,2} Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан, r.asadova88@mail.ru

Аннотация. Стимуляторы роста растений имеют огромное значение в агрохимии и сельском хозяйстве. Они регулируют процесс роста и развития растений и также называются фитогормонами или регуляторами роста. Учитывая важность и высокую значимость биостимуляторов для развития и роста растений, проведение исследований в области разработки и синтеза новых стимулирующих препаратов для растений представляет огромный научный и практический интерес. В этом направлении особенный интерес представляют исследования на основе нефтяного сырья. В этой работе изучено стимулирующее воздействие некоторых солей нефтяных кислот на примере декоративных растений. На основании проведенных работ по изучению влияния растворов солей нефтяных кислот на декоративные растения, изучены стимулирующие воздействия на корневую систему растения *Ficus elastica*. Строение и структура полученных соединений подтверждена методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: стимулятор, нефтяная кислота, корневая система

Для цитирования: Асадова Р.А., Багирзаде Р.З. Применение солей нефтяных кислот в качестве стимуляторов роста растений // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 29-35.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

NATURAL MONUMENTS OF THE REPUBLIC OF BASHKORTOSTAN AND RECREATIONAL NATURE MANAGEMENT

Rena Akhad Asadova¹, Rena Zakir Bagirzadeh²

Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, of Azerbaijan, r.asadova88@mail.ru

Abstract. Plant growth stimulants, also called phytohormones, are low molecular weight organic substances produced by plants and performing regulatory functions. They are able to act at very low concentrations (of the order of 10^{-11} mol/l), cause various physiological and morphological changes in parts of plants that are sensitive to their action. Considering the importance and high significance of biostimulants for the development and growth of plants, research in the development and synthesis of new stimulating drugs for plants is of great scientific and practical interest. In this direction, studies based on petroleum raw materials are of particular interest. The presented article shows the results of research in the field of synthesis and application of new plant growth stimulants based on salts of petroleum acids on the example of ornamental plants. Based on the work carried out to study the effect of solutions of salts of petroleum acids on ornamental plants, the stimulating effects on the root system of the *Ficus elastica* plant were studied. The structure and structure of the obtained compounds were confirmed by IR spectroscopy.

Keywords: stimulant, naphthenic acid, root system

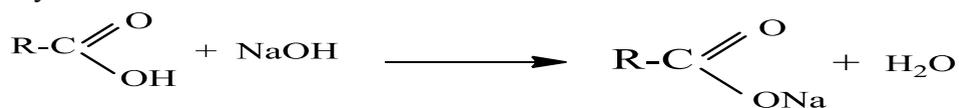
For citing: Asadova R.A., Bagirzadeh R.Z. Stimulating effect of petroleum acid salts on plants // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No 2. pp. 29-35.

Фикусы представляют собой род растений семейства Тутовые, среди которых наиболее распространенным является фиговое дерево, или инжир. Фикусы работают как природный фильтр и способны очищать воздух от вредных примесей (бензола, фенола, трихлорэтилена). Благодаря этим свойствам выращивание растений имеет большое значение. Ранее учеными была отработана система выращивания фотосинтезирующих культур клеток, гетеротрофных каллусных тканей "FICUS ELASTICA" [1].

Стимуляторы роста различного происхождения и разной химической природы давно и успешно используются в растениеводстве и полеводстве. Входящие в состав нефти нефтяные кислоты обладают стимулирующим действием на рост растений [6]. Растворимые соли нефтяных кислот также обладают стимулирующим воздействием. Для достижения этой цели были синтезированы стимуляторы на основе нефтяных кислот.

Биостимуляторы, приготовленные в Институте нефтехимических Процессов Азербайджана на основе нефтяных солей, и испытания, проведенные на кукурузе, горохе, нуте, хлопке и других сельскохозяйственных растениях дали положительные результаты. На основании полученных результатов, мы приняли решение испытать воздействие этих же стимуляторов на декоративных растениях (Ч).

Реакция получения солей природных нефтяных кислот осуществляется по схеме:



Электропроводимость полученных солей карбоновых кислот была измерена по методике двуэлектродного типа электродов на тераомметре марки EG-13A и получено значение $5,0 \cdot 10^{-6} - 1,7 \cdot 10^{-5}$ S/sm. ИК-спектры Фурье, были сняты спектрометром “ALPHA”, фирмы “Bruker”. ИК-спектр природной нефтяной кислоты приводится на рис. 1.

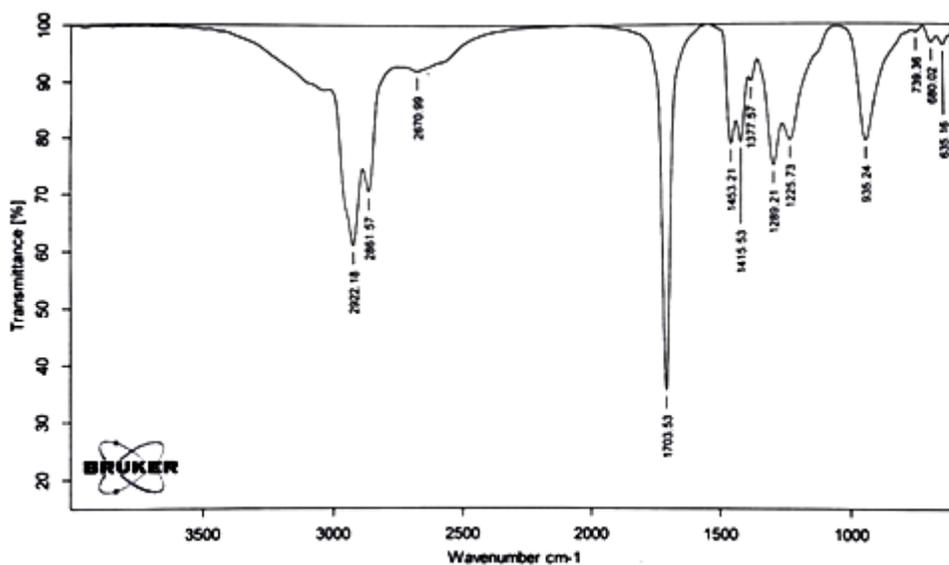


Рис. 1. ИК-спектр природной нефтяной кислоты

В ИК-спектре образца наблюдались полосы поглощения деформационных колебаний 635 см^{-1} С-Н связи; 935 см^{-1} СООН группы кислоты; 1225 и 1289 см^{-1} соответствуют С-О связи кислоты; 1377 см^{-1} , 1453 см^{-1} , 1415 см^{-1} – деформационные колебания связи С-Н групп CH_3 , CH_2 и CH ; 1703 см^{-1} С=О связь СООН группы; 2670 см^{-1} – валентные колебания СООН-группы карбоновой кислоты; 2861 см^{-1} , 2922 см^{-1} – валентные колебания С-Н связи групп CH_3 , CH_2 и CH .

Таким образом, анализ ИК-спектр образца подтверждает строение полученного соединения и соответствует кислоте. На рис. 2 представлен инфра-красный спектр полученного продукта.

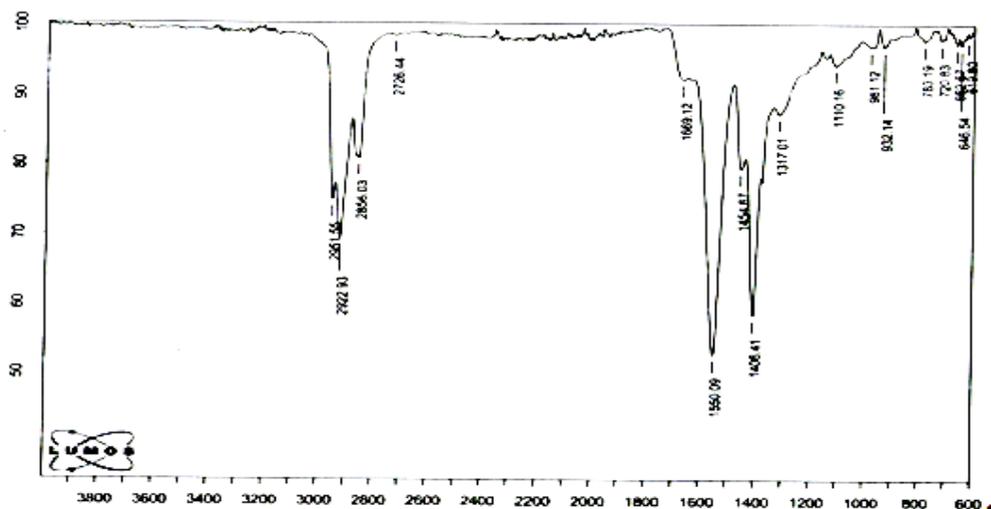


Рис. 2. ИК-спектр Na соли нефтяной кислоты

При полосе поглощения 1703 см^{-1} следы кислоты исчезают, и появляется полоса поглощения, соответствующая карбонильной группе при 1550 см^{-1} и 1669 см^{-1} . Анализы ИК-спектроскопических исследований, проведенных как для карбоновых кислот, так и для их солей показали, что функциональная группа OH^- как характеризующая составная часть карбоксильной группы COOH отсутствует в составе солей нефтяных кислот (рис.1). Например, если для нефтяных кислот (RCOOH) валентные колебания наблюдаются в интервале 1703 см^{-1} , то для нафтената натрия (RCOONa) валентные колебания наблюдаются в интервале $1544\text{--}1646\text{ см}^{-1}$ (рис. 2), а этот факт свидетельствует о том, что атомы водорода (H), находящиеся в составе карбоксильной – COOH группы замещены атомами натрия. Для очередного опыта, по изучению воздействия солей и их комплексных соединений на процессы роста растений был приготовлен их $0,0001\%$ раствор.

Методика и объект исследования

Исследования были проведены на примере растения *Ficus elastica*. Это вечнозеленое растение, родиной которого является северо-восток Индии и юг Индонезии, вырастает в крупное дерево высотой до 30 м.

Фигус каучуконосный (FICUS ELASTICA) – любит солнечный свет, но не выносит прямых солнечных лучей. *Фигус каучуконосный* способен приспосабливаться к полутени, однако это замедляет его рост. Весной и летом оптимальная температура для фикуса – $20\text{--}25^{\circ}\text{C}$, а зимой – не ниже 15°C . Необходимо избегать переохлаждения. В сухое летнее время, а также зимой при включенном центральном отоплении нужно регулярно опрыскивать фикус, так как это растение любит влагу.

Существует несколько способов размножения *фикуса каучуконосного*: черенками, отводками и на клеточном уровне. Подготовка черенков и последующий уход за черенками осуществлялись по методике укоренения зеленых черенков цветочных культур Поликарповой Ф.Я. [7].

Для каждого эксперимента брали 10 черенков. В качестве объекта исследования было взято растение «*Фигус Эластика*» и опыты проводились в следующем порядке: в декабре из растения вырезали черенки длиной 8 см, предварительно выдержав 10 штук в выбранном растворе солей карбоновых кислот и по 10 штук в поливной воде на 24 ч. Верхушечными черенками длиной 8 см как минимум, выдерживаем 24 часа в растворе 0,0001% нефтяных солей. И сажаем в горшки со смесью торфа и перлита при температуре 25°C. Черенок втыкают в субстрат на глубину 1 см. Далее черенок поливают и опрыскивают, при этом защищая его от яркого солнца.

Наблюдения показали, что укоренение началось уже с 20-го дня в черенках, смоченных заранее в растворах. В контрольном варианте такая ситуация не зафиксирована, корнеобразование у взятых растений наблюдалось только с 34-го дня. При этом из вымоченных в растворе черенков 9 штук, а в контрольном варианте 6 штук укоренились. Причем корни были более разветвленными, чем в контрольном варианте. Кроме того, процесс образования корней, исследуемые стимуляторы ускоряли на 1-2 недели.



Рис. 3. Укоренение черенков растения «Фигус Эластика»: (слева – опытный, справа – контрольный черенок)

В результате проведенных опытов, был использован стимулятор, где наблюдался интенсивный рост стебля и листы. Средняя длина корней черенков, находящихся в растворе составила 13 см, а в контрольном варианте – 8,5 см. В Институте нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева в лабораторных условиях

наблюдали стимулирующее влияние синтезированных солей нефтяных кислот на корневую систему фикуса.

На основании проведенных работ по воздействию растворов солей нефтяных кислот на декоративные растения, с целью их более плодотворного разведения, можно говорить об их перспективности.

Таким образом, нами установлено стимулирующее влияние синтетических стимуляторов на основе природных нефтяных кислот для развития растения. При воздействии раствора нефтяных солей как биостимулятора растений, рост и развитие корневой системы происходит за более короткое время.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Кольчугина И.Б., Маркарова Е.Н. Фотогетеротрофная каллусная культура "*Ficus elastica*". формирование способности синтеза полиизопрена // Вестник Московского Государственного ун-та. Серия Биология. 2009. Т. 16. № 1. С. 24-29.

2. Ермаков Б.С. Выращивание саженцев методом черенкования. – М.: Лесная промышленность. 1975. 152 с.

3. Вакуленко В.В. Роль регуляторов роста в повышении эффективности питомниководства и садоводства // Защита и карантин растений. 2014, № 4. С. 62-64.

4. Артамонова Т.Л. Изучение влияния стимуляторов на роот и развитие сеянцев. декоративных древесно-кустарниковых растений // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. Ленинград. 1967. 24 с.

5. Шаповал О.А., Вакуленко В.В., Прусакова Л.Д. Регуляторы роста растений // Защита и карантин растений. 2008. №12. С. 54-71.

6. Кожамжарова Л.С., Барамысова Г.Т., Диембаев Б.Ж., Сарбасова Г.А. Фиторегуляторы развития растений на основе природного и синтетического сырья Казахстана // Вестник Казахского Национального Медицинского Университета. 2017. № 3. С. 307-311.

7. Поликарпова Ф.А. Размножение цветочных культур черенками. – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Агропромиздат. 1990. 96 с.

REFERENCES

1. Kolchugina I.B., Markarova E.N. Photoheterotrophic callus culture "*Ficus elastica*". formation of the ability to synthesize polyisoprene // Bulletin of Moscow State University. Biology series. 2009. T. 16. No. 1. pp. 24-29.

2. Ermakov B.S. Growing seedlings by cuttings. – M.: Timber industry. 1975. 152 p.

3. Vakulenko V.V. The role of growth regulators in increasing the efficiency of nursery farming and horticulture // Protection and quarantine of plants. 2014, no. 4. pp. 62-64.

4. Artamonova T.L. Studying the influence of stimulants on the root and development of seedlings. ornamental trees and shrubs // Abstract of the dissertation for the academic degree of candidate of agricultural sciences. Leningrad. 1967. 24 s.

5. Shapoval O.A., Vakulenko V.V., Prusakova L.D. Plant growth regulators // Plant protection and quarantine. 2008. No. 12. pp. 54-71.

6. Kozhamzharova L.S., Baramysova G.T., Diembaev B.Zh., Sarbasova G.A. Phyto regulators of plant development based on natural and synthetic raw materials of Kazakhstan // Bulletin of the Kazakh National Medical University. 2017. No. 3. pp. 307-311.

7. Polikarpova F.A. Propagation of flower crops by cuttings. – 2nd ed., trans. and additional – M.: Agropromizdat. 1990. 96 p.

Информация об авторах

P.A. Asadova – старший научный сотрудник лаборатории «Биологически активные природные соединения»;

P.Z. Bagirzade – научный сотрудник лаборатории «Биологически активные природные соединения».

Information about the authors

R.A. Asadova – senior researcher of laboratory “Biologically active natural compounds”;

R.Z. Bagirzadeh – researcher of laboratory “Biologically active natural compounds”.

Статья поступила в редакцию 02.04.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 02.04.2024; accepted for publication 26.05.2024.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 547.541.3

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТИАЗОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Эльбей Расим оглу Бабаев¹, Гюнай Вугар гызы Алишанбейли²

*Институт нефтехимических процессов Министерства науки и образования
Азербайджана, Баку, Азербайджан,
elbeibabaev@yahoo.de*

Аннотация. В представленной работе обобщены результаты исследований в области синтеза и изучения биологической активности тиазолов и их функциональнозамещенных производных. Показаны основные пути синтеза этого класса соединений и рассмотрена их биологическая активность. Выявлено наличие высокой антимицробной и антиканцерной активности производных тиазолового ряда. Также приведены результаты собственных исследований авторов.

Ключевые слова: тиазол, циклоконденсация, гетероциклы, биологическая активность, антиканцерные препараты, лекарственные препараты

Для цитирования: Бабаев Э.Р., Алишанбейли Г. В. Synthesis and biological activity of thiazoles and its derivatives // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 36-51.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF THIAZOLES AND ITS DERIVATIVES

Elbey R. Babayev¹, Gunay V. Alishanbeyli²

*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education
of Azerbaijan Republic, Baku, of Azerbaijan, elbeibabaev@yahoo.de*

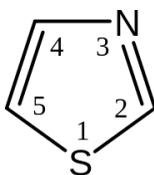
Abstract. The presented work summarizes the results of research in the field of synthesis and study of the biological activity of thiazoles and their functionally substituted derivatives. The main routes for the synthesis of this class of compounds are shown and their biological activity is

considered. The presence of high antimicrobial and anticancer activity of thiazole derivatives was revealed. The results of the authors' own research are also presented.

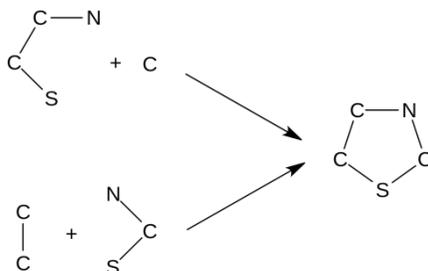
Keywords: thiazole, cyclocondensation, heterocycles, biological activity, anticancer drugs, drugs

For citing: Babayev E.R., Alishanbeyli G.V. Synthesis and biological activity of thiazoles and its derivatives // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No 2. pp. 36-51.

Среди широкого многообразия гетероциклических соединений особое место занимает тиазол, являющийся аналогом тиофена, в котором СН-группа в положении 3 заменена атомом азота.



Это бесцветная жидкость, растворимая в воде и органических растворителях. Он имеет следующие физико-химические показатели: плотность 1,198 г/см³, температура кипения 117-118⁰С, показатель преломления 1,5969. Синтетические методы получения тиазола и его производных осуществляются из аминотиолов и тиоамидов по нижеприведенной схеме:

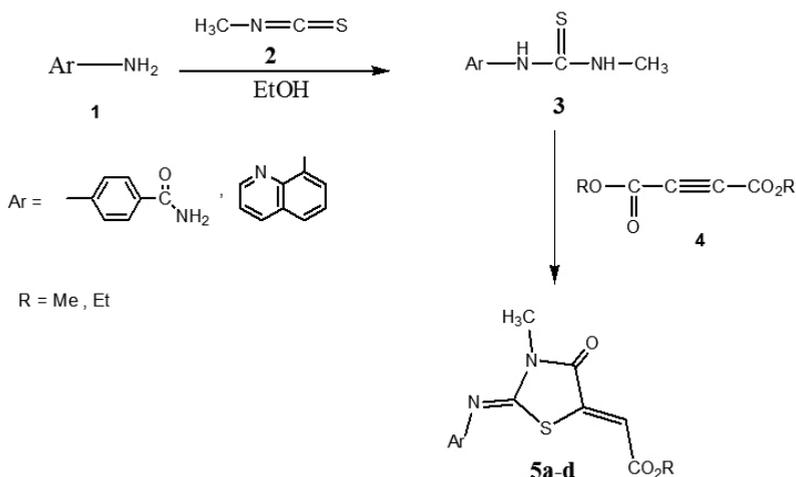


Тиазол и его функциональнoзамещенные производные входят в состав целого ряда лекарственных препаратов, а также имеют важное фармацевтическое значение. Вследствие этого разработка новых синтетических методов получения тиазола и его аналогов представляет важный как научный, так и теоретический интерес. В этой работе нами рассмотрены основные способы получения тиазолов. Так, в работе [1] разработана трехкомпонентная методика синтеза тиазолов и изотиазолов с использованием енаминоэфиров, фтордиброамидов/эфиров и серы. Тиазолы и изотиазолы образуются за счет разрыва двух связей С–F наряду с образованием новых связей С–S, С–N и N–S. Эта стратегия обеспечивает высокую селективность

синтеза тиазолов/изотиазолов, которые имеют жизненно важное применение при открытии и разработке лекарств.

В работе [2] использованы имеющиеся литературные документы по химии получения тиазолов. Кроме того, авторы рассматривают биологическую активность некоторых тиазолов. Информация о нескольких искусственных путях и разнообразных физико-химических факторах таких тиазолов заставила химиков-медиков задуматься о создании комбинаторной библиотеки и проведении тщательных усилий по поиску новых методов синтеза тиазолов.

Ряд новых 1,3-тиазолов был синтезирован с хорошими выходами с использованием диалкилацетилендикарбоксилата, бензамида и хинолиновых производных тиомочевин в этаноле [3]. Синтез производных тиазола можно представить в виде нижеприведенной схемы:



В обзорной работе [4] обсуждаются самые последние опубликованные работы по химии тиазолов. Кроме того, в нем рассматривается биологическое воздействие различных соединений на основе тиазола. Приведенные в обзоре сведения о различных физико-химических свойствах и путях синтеза столь важной гетероциклической системы вызывают особую заинтересованность и внимание биомедицинских химиков для создания комбинаторной библиотеки и приложения дополнительных усилий к синтезу тиазолов.

Исследование новых биологически активных координационных соединений, которые могут быть полезны при разработке противораковых, противогрибковых и противомикробных средств молочной железы, по-прежнему остается основной задачей химиков [5]. Чтобы приблизиться к решению этой проблемы, были синтезированы три новых координационных соединения меди, содержащих производные на основе тиазола. Структуру

синтезированных соединений и их физико-химические характеристики оценивали на основе элементного анализа, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C , пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (Ф-ААС), монокристаллической рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа (ТГА) и инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR). Фармакокинетику изучали с помощью SwissADME. Результаты, полученные в результате компьютерных исследований, подтвердили результаты, полученные в результате анализа МТТ, а антимикробную активность выражали как минимальную ингибирующую концентрацию (МИК).

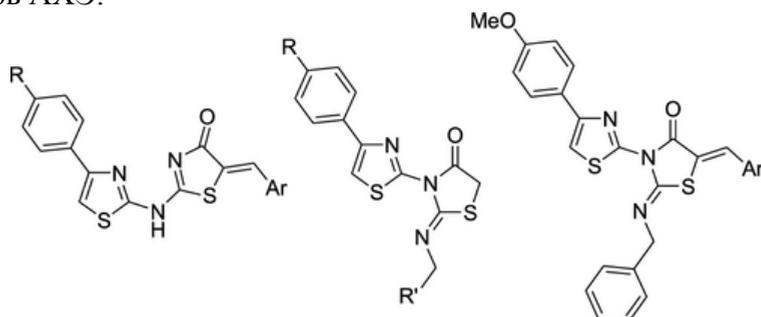
В монографии [6] представлен обзор тиазолсодержащих натуральных продуктов, циклических пептидов, их биологической активности и методов их синтеза, основанных и модификациях синтеза тиазола по Ганчу. В нем обсуждается применение современных альтернативных автоматизированных реакционных платформ для синтеза тиазолов, таких как твердофазный синтез пептидов, микроволновый синтез и проточная химия. описано получение производных амидов и тиоамидов, а обработка этилбромпирувата тиоамидами в отсутствие катализаторов микроволновым облучением разработана как удобный метод синтеза тиазолов. Продукты образовывались быстро и с высокими выходами. Описан новый путь, разработанный для синтеза хиральных тиазолсодержащих аминокислот в жидкой фазе с использованием циклизации Робинсона-Габриэля, а также потенциальные возможности автоматизации этих методов в твердой фазе, чтобы их можно было интегрировать в автоматизированные системы.

В другой монографии [7] показано, что в последние годы тиазолы, их производные и изомеры привлекли значительное внимание из-за их широкого применения в различных областях, таких как агрохимия, промышленность и фотографические сенсibilizаторы. Кроме того, они обладают фармацевтической и биологической активностью, которая включает противомикробную (сульфазол), антиретровирусную (ритонавир), противогрибковую (абафунгин), противораковую (тиазофурин), противодиабетическую, противовоспалительную, антиальцгеймеровскую, антигипертензивную, антиоксидантную и гепатопротекторную активность. Соединения, содержащие тиазольные фрагменты, являются заметной структурной особенностью различных натуральных продуктов, таких как витамин В и пенициллин.

Сообщается [8], что многие гетероциклические соединения, содержащие атом азота, используются при разработке лекарств. Тиазол – одно из важнейших гетероциклических соединений в разработке лекарств, содержащее атомы серы и азота. Реакции различных участков тиазольных соединений распространяются на синтез новых лекарств и играют важную роль в медицинской химии. Обнаружено,

что тиазол и его производные обладают широкой биологической активностью, такой как противоболевая болезнь Альцгеймера, антиоксидантная и противогельминтная. Целью данного обзора является обоснование существующих методик синтеза производных 1,3-тиазола.

В работе [9] синтезировано девятнадцать новых производных на основе тиазола, их структура охарактеризована аналитическими и спектральными данными. Оценка *in vitro* их ингибирующей активности ацетилхолинэстеразы (АХЭ) показала, что полученные соединения обладают мощной ингибирующей АХЭ активностью со значениями IC₅₀ 103,24 и 108,94 нМ соответственно. Соединения проявляли умеренную активность с относительной эффективностью 25–50% по сравнению с известным мощным ингибитором АХЭ донепезилом. Исследования молекулярного докинга активных соединений, закрепленных в полости активного центра АХЭ, показали ориентацию связывания, аналогичную ориентации донепезила, с хорошим прогнозируемым средством связывания. Таким образом, эти соединения можно рассматривать как потенциальные ведущие соединения для разработки новых и потенциально улучшенных ингибиторов АХЭ.



2,3,4-тризамещенные тиазолы, имеющие метильную группу в четвертом положении, синтезированы взаимодействием 1,4-дизамещенных тиосемикарбазидов с хлорацетоном в смеси этилацетат/ Et_3N при комнатной температуре или в этаноле с обратным холодильником [10]. Структуры новых соединений установлены методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. Более того, структура соединения однозначно подтверждена рентгеноструктурным анализом. Анализ жизнеспособности клеток при 50 мкМ составил более 87%, и ни одно из тестируемых веществ не оказалось цитотоксичным. Соединения продемонстрировали хорошую антипролиферативную активность со значениями GI₅₀ в диапазоне от 37 до 86 нМ против четырех протестированных линий раковых клеток человека по сравнению с эталонным эрлотинибом, который имел значение GI₅₀ 33 нМ.

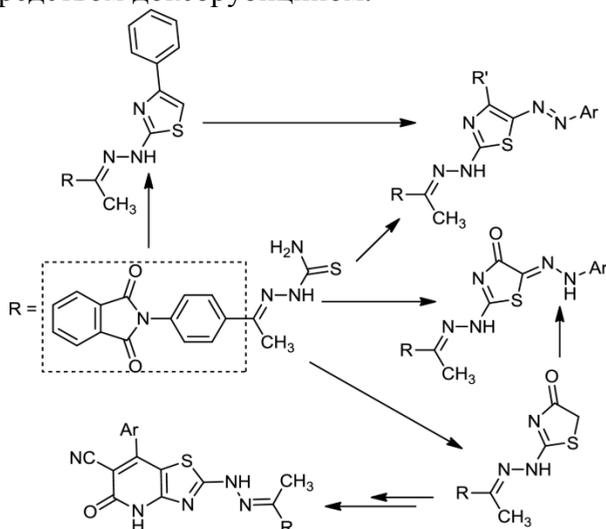
Разработаны и синтезированы новые тиазоло[4,5-d]пиримидины, этиловый эфир тиоксопропановой кислоты и 4-

оксотиазолидинбензолсульфонамиды [11]. Молекулярный дизайн был выполнен с использованием программного обеспечения МОЕ (Molecular Operating Environment) для прогнозирования режима связывания предлагаемых соединений с hCA II. Все вновь синтезированные соединения были оценены на предмет их противораковой активности *in vitro* против линии клеток рака печени (HEPG-2), в которой сверхэкспрессируется hCAII. Активность проверенных соединений сравнивали с активностью доксорубина, препарата сравнения. Изучена радиосенсибилизирующая способность перспективных соединений которая показала усиление клеточно-либерального эффекта γ -излучения после сочетания с ними.

Известно, что производные тиазола и тиосемикарбазона обладают потенциальной противораковой активностью, механизм действия связан с ингибированием матриксных металлопротеиназ, киназ и антиапоптотических белков семейства BCL2. Новые три серии производных 5-(1-(2-(тиазол-2-ил)гидразоно)этил)тиазола были получены в одnoreакторной трехкомпонентной реакции с использованием 2-(2-бензилиденгидразинил)-4-метилтиазола. в качестве стартового предшественника [12]. МС, ИК, ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР использовали для выяснения структуры синтезированных соединений. Большинство синтезированных продуктов были оценены на предмет противоракового скрининга *in vitro* против НСТ-116, НТ-29 и HepG2 с использованием колориметрического анализа МТТ. Результаты показали, что полученные соединения проявляют ингибирующую рост активность в отношении НСТ-116 со значениями IC_{50} $3,80 \pm 0,80$, $3,65 \pm 0,90$ и $3,16 \pm 0,90$ мкМ соответственно по сравнению с гармином ($\text{IC}_{50} = 2,40 \pm 0,12$ мкМ) и цисплатином ($\text{IC}_{50} = 5,18 \pm 0,94$ мкМ) – эталонные препараты. Кроме того, соединения показали многообещающие значения IC_{50} $3,47 \pm 0,79$, $4,13 \pm 0,51$ и $7,24 \pm 0,62$ мкМ соответственно в отношении более устойчивой линии клеток колоректального рака человека (НТ-29) по сравнению с гармином ($\text{IC}_{50} = 4,59 \pm 0,67$ мкМ) и цисплатином ($\text{IC}_{50} = 11,68 \pm 1,54$ мкМ). С другой стороны, соединения оказались наиболее активными (значения IC_{50} $2,31 \pm 0,43$, $2,94 \pm 0,62$, $4,57 \pm 0,85$ и $9,86 \pm 0,78$ мкМ соответственно) в отношении линии клеток гепатоцеллюлярной карциномы (HepG2). по сравнению с гармином ($\text{IC}_{50} = 2,54 \pm 0,82$ мкМ) и цисплатином ($\text{IC}_{50} = 41 \pm 0,63$ мкМ). Исследование также показало, что механизм противоракового действия, оказываемого наиболее активными соединениями внутри клеток НСТ-116, заключается в апоптозе через семейство Bcl-2. Таким образом, тиазольные каркасы продемонстрировали противораковую активность в микромолярном диапазоне и подходят в качестве кандидатов для лечения рака.

Отмечается [13], что тиазол является основным структурным фрагментом, присутствующим в широком спектре натуральных продуктов. Производные тиазола также обладают широким спектром

лечебных и биологических свойств. Реакция гидразоноилгалогенидов с 2-(1-(4-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил) фенил) этилиден) гидразинкарботиоамидом в этаноле и триэтиламиноме дала 2-(4-(1-(2-(4)-(2-Арилгидразоно) -5-s-4,5-дигидротиазол-2-ил) гидразоно) -этил) фенил) изоиндолин-1,3-дион и 2-(4-(1-(2-(5-(2-Арилгидразоно)-4-оксо-4,5-дигидротиазол-2-ил)гидразоно)этил)фенил)изоиндолин-1,3-дион. Реакция 2-(4-(1-(2-(4) -оксо-4,5-дигидротиазол-2-ил) гидразоно) этил) фенил) изоиндолин-1,3-дион с арилиденмалононитрилом также дает 5-амино-2-(2-(1-(4-(1,3-)-диоксоизоиндолин-2-ил) фенил) этилиден) гидразинил) -7-замещенный-7Н – пирано [2,3- d] тиазол-6-карбонитрил. Структуры вновь синтезированного соединения были выяснены на основе элементного анализа, спектральных данных и альтернативных путей синтеза. Три из них были оценены на основе линии клеток рака молочной железы на предмет их противоопухолевой активности. Показана эффективность полученного соединения в синтезе нового ряда производных 1,3-тиазола, пирано[2,3- d]тиазола и 4,5-дигидротиазоло[4,5- b]пиридина с использованием гидразоноилгалогенидов в качестве прекурсоров. Противораковую эффективность соединений против MCF-7, линии клеток рака молочной железы, также сравнивали со стандартным противораковым лекарственным средством доксорубицином.

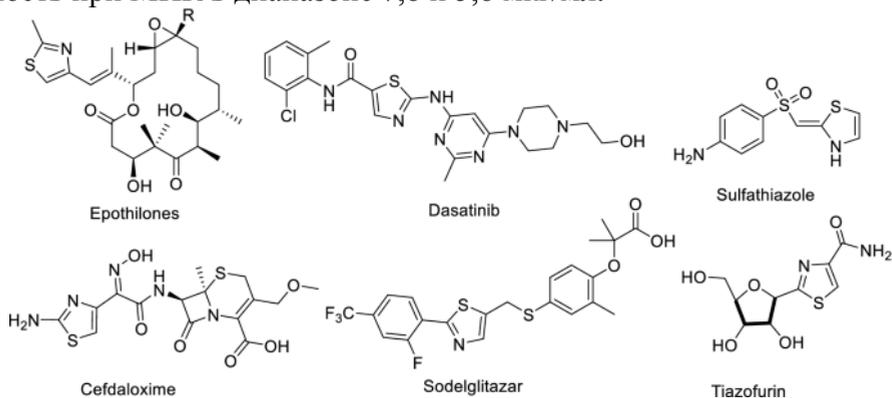


Конденсация ацетофенона с тиомочевинной в присутствии галогена (йода) дает 2-амино-4-фенилтиазол [14]. 2-Амино-4-фенил-5-фенилазотизол получали сочетанием хлорида фенилдиазония с 2-амино-4-фенилтиазолом. Ряд амидов можно синтезировать обработкой соответствующих замещенных хлорангидридов исходным соединением с использованием пиридина в качестве растворителя. Все синтезированные соединения характеризуются сочетанием элементного анализа и стандартного спектроскопического метода. Их

проверяют на антибактериальную активность против *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*, а также на противогрибковую активность против *Aspergillus niger* и *Apergillus oryzae* методом чашки при концентрации мкг/мл в ДМФ. Все синтезированные соединения проявили микробную активность от умеренной до хорошей.

Тиазолы представляют собой важное пятичленное гетероциклическое кольцо из-за их широкого спектра действия [15]. Цель исследования – обобщить лечебные эффекты и современные подходы к синтезу тиазола и его производных с использованием различных аспектов. Лекарственное значение тиазолов, таких как антибиотики, противомикробные, противоопухолевые, противовоспалительные, диуретики и средства против щитовидной железы. Эти маршруты классифицируются как полусинтетические, синтетические или натуральные продукты производных тиазола.

В работе [16] синтезирован новый ряд замещенных производных 4,6-диметил-2-оксо-1-(тиазол-2-иламино)-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила с превосходным выходом реакции 1-(3-циано-4,6-диметил-2-оксопиридин-1(2*H*)-ил)тиомочевины с 2-оксо-*N'*-арилпропангидразонилхлоридом, хлорацетоном, α -бромкетонами, этилхлорацетат и 2,3-дихлорхиноксалин соответственно. Потенциальную ингибирующую активность ДНК-гиразы исследовали с помощью моделирования молекулярного стыковки *in silico*. Новые тиазолы имеют значения показателя дока от -6,4 до -9,2 ккал/моль, и они были проверены на предмет их противомикробной активности. Соединение проявляло хорошую антибактериальную активность при МПК в диапазоне 93,7–46,9 мкг/мл, кроме того, оно проявляло хорошую противогрибковую активность при МПК в диапазоне 7,8 и 5,8 мкг/мл.

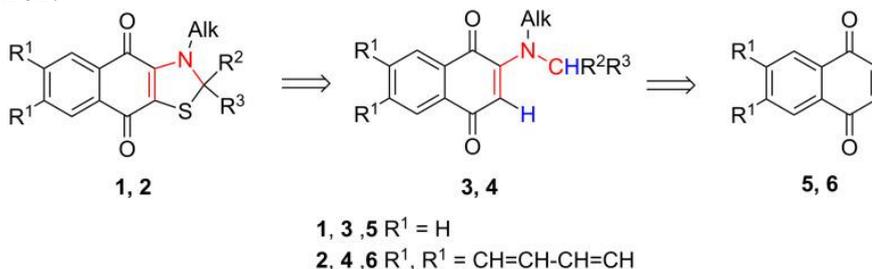


Показано [17], что в области терапевтической науки тиазолы имеют исключительное значение из-за их мощной и значительной биологической активности. Аналогично тиазолы и их производные встречаются в различных природных и биологически активных соединениях, которые обладают широким спектром биологической

активности, поэтому синтез этого соединения представляет собой серьезную проблему. В настоящем обзоре основное внимание уделяется обновленным опубликованным в литературе научным работам по синтезу тиазольных и тиазолильных соединений.

В статье [18] сообщается о синтезе новых производных тиазола, которые могут быть успешно использованы при лечении опухолей. Молекулярные электронные структуры были смоделированы в рамках теории функции плотности (DFT). Обсуждаются индексы реакционной способности, полученные из граничных орбитальных энергий, а также карты электростатической потенциальной энергии, которые коррелируют со структурой молекулы. Рентгеновские кристаллографические данные одного из новых соединений измерены и использованы для подтверждения и проверки теоретических результатов.

Обработка N-замещенных 2-(метиламино)нафтохинонов и -антрацен-1,4-дионов S_2Cl_2 и DABCO в хлорбензоле привела к соответствующим 2,3-дигидронафто[2,3-d][1,3]тиазол-4,9-дионам и 2,3-дигидроантра[2,3-d][1,3]тиазол-4,11-дионам присоединением триэтиламина с выходами от высоких до умеренных [19]. Замена DABCO на N-этилдиизопропиламин в реакции антрацен-1,4-дионов неожиданно привела к соответствующему 2-тиоксо-2,3-дигидроантра[2,3-d][1,3]тиазол-4,11-диону. Реакция 3Н-спиро[1,3-тиазол-2,1'-циклогексанов] с Et_3N в хлорбензоле при кипячении дает 2,3,4,5-тетрагидро-1Н-карбазол-6,11-дионы, т.е. продукты сжатия кольца и слияния. Предложен вероятный механизм образования продуктов.



На основе бис-тиосемикарбазона с гидразоноилхлоридами синтезирован ряд бис-тиазолов [20]. Реакция с двумя эквивалентами α -галоидкарбонильных соединений привела к соответствующим бис-тиазолидинам соответственно. Конденсацией бис-тиазолидин-4-она с различными ароматическими альдегидами образуются бис-тиазолидин-4-оны. Соединения были проверены *in vitro* на предмет их цитотоксической активности на панели линий раковых клеток. Соединения проявляли замечательную цитотоксическую активность, особенно соединение с высоким значением IC_{50} 0,6 нМ (против рака шейки матки, линия клеток Hela) и соединение с высоким значением

IC₅₀ 6 нМ (против рака яичников, клеточная линия KF-28). Вызванная соединением выраженная апоптозная гибель клеток была измерена как 82,76% связанная с остановкой клеточного цикла в фазе G1. Были дополнительно исследованы пути апоптоза, активированные в клетках KF-28, обработанных синтезированными соединениями. Наблюдалось усиление активности некоторых проапоптотических генов, *bax* и *puma*, а также подавление некоторых антиапоптотических генов, включая ген *Bcl-2*, что указывает на активацию митохондриально-зависимого апоптоза. Вместе с исследованиями молекулярного докинга соединений данные авторов показали потенциальное ингибирование киназы *Pim-1* за счет их высокой аффинности связывания, о чем свидетельствует ингибирование фосфорилированного *C-myc* как последующей мишени для киназы *Pim-1*. Это исследование представляет набор *бис*-тиазолов с мощной противораковой активностью *in vitro*.

Структурно разнообразные тиазолы удобно синтезировать в одном реакторе по реакции α -галогенкетонов и тиоамидов, замещенных электронодонорными и электроноакцепторными группами [21]. Желаемые 2-аминотиазолы с алкильными или арильными или галогеновыми замещениями могут быть получены с хорошими выходами. Эффект замены был исследован. Их химическое строение установлено методами ИК, ЯМР ¹H, масс-спектрального и элементного анализа.

В работе [22] для синтеза тиазолов в качестве исходных веществ использованы амидинотиомочевины, полученные конденсацией N,N-дизамещенных тиомочевин с амидоацеталями. Таким образом, реакция с хлорэтон и фенацилбромидом приводят к кетонам; использование хлоруксусного эфира в этой реакции дает сложный эфир тиазол-5-карбоновой кислоты.

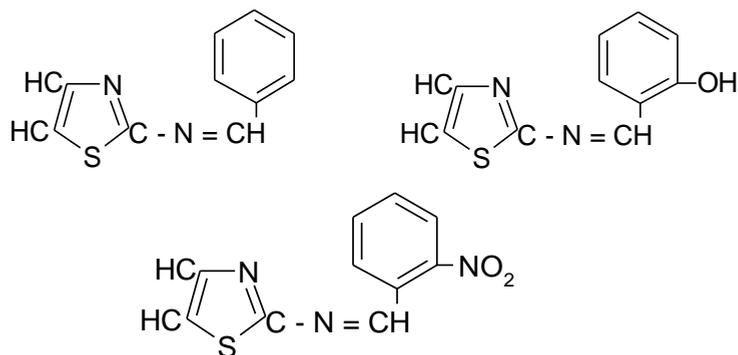
Реакционная среда играет ключевую роль в органическом синтезе и фармацевтических исследованиях [23]. Существует много мнений по поводу выбора наилучших условий, включая стоимость и экологические последствия, но главное требование состоит в том, чтобы они имели необходимое взаимодействие с растворителями, чтобы вызвать растворение, осаждение, стабилизацию или нестабильность. С этой целью в данной статье был проведен синтез тиазольного кольца в различных условиях реакции. Так появились новые соединения 2-(изохинолин-5-илимино)-3-фенилтиазолидин-4-он, (4-амино-3-фенилтиазол-2(3H)-илиден)изохинолин-5-амин, (4-амино-3-фенилтиазол-2(3H)-илиден)изохинолин-5-амин синтезирован реакцией производного тиомочевины с монохлоруксусной кислотой, диэтилоксалатом и хлорацетонитрилом. Для этого были проведены синтезы в различных реакционных условиях, с использованием разных оснований (ацетат натрия/этоксит натрия/триэтиламин или пиридин) и растворителей (1,4-диоксан, толуол, уксусная кислота, этанол,

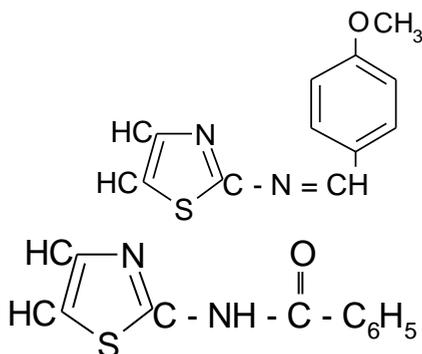
тетрагидрофуран, диметилформаид). В конце этих реакций наибольшая эффективность была получена при одnoreакторной реакции с использованием ТГФ/ДМФ и Et₃N. Структуры всех новых соединений, представленных здесь, были установлены с использованием спектров ИК-Фурье, ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР, а также метода элементного анализа.

Синтезированы новые производные 2-(4-арилпиперазин-1-ил)-N-[4-(2-(4-замещенный фенил)тиазол-4-ил)фенил]ацетамида и оценена их антимикробная и антихолинэстеразная активность [24]. Ингибирующая активность соединений в отношении ацетилхолинэстеразы оказалась слабой, вопреки ожиданиям. Маловероятно, что противогрибковая активность соединений была значительной, особенно в отношении *Candida parapsilosis*.

В работе [25] разработан простой и эффективный одnoreакторный трехстадийный процесс синтеза 5-ацетил-2-имино-4-метилтиазолов циклоконденсацией 3-тиоцианатоацетилацетона с различными производными гидразина или гидразида в EtOH. Сам 3-тиоцианатоацетилацетон был синтезирован как промежуточный продукт реакции замещения тиоцианата 3-хлорацетилацетоном. Лучшие результаты были получены при трехэтапной процедуре по сравнению с одностадийной реакцией. Предлагаемый метод не требует таких методов, как экстракция и хроматография. Удивительно, но в этой реакции не образовались 3,5-диметил-4-тиоцианато-1H-пиразолы, что было доказано на основании существования ацетильной группы в продуктах. На основе элементного анализа и спектральных данных выяснена молекулярная структура вновь синтезированных соединений.

В наших исследованиях [26-29] осуществлен синтез новых функционально-замещенных производных тиазола.





Показано, что синтезированные нами соединения обладают хорошими бактерицидными свойствами и могут быть использованы в качестве биоцидных добавок к топливам, маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xingxing M., Huang H., Zhou Y. Synthesis of Thiazoles and Isothiazoles via Three-Component Reaction of Enaminoesters, Sulfur, and Bromodifluoroacetamides/Esters // *Org. Lett.* 2020. Vol. 20. N 14. pp. 5284-5288.
2. Ali H., Sayed A. Review of the synthesis and biological activity of thiazoles // *Synthetic Communications.* 2021. Vol. 51. N 5. pp. 670-700.
3. Doregiraee A., Kermani E., Khabazzadeh H. Synthesis of new 1,3-thiazole derivatives using 1-(4-carbamoylphenyl)-3-methylthiourea and 1-methyl-3-(quinolin-8-yl)thiourea as starting materials // *Journal of the Chilean Chemical Society.* 2015. Vol. 60. N 3. pp. 3021-3023.
4. Ayman M., Abdelmonsef A., Rashdan H. Mini Review on The Synthesis and Biological Impact of Thiazoles // *ChemistrySelect.* 2023. Vol. 8. N 14. pp. 414-420.
5. Pivovarova E., Climova A., Swiatkowski M. Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole-Based Derivatives with Potential against Breast Cancer and Antimicrobial Agents // *Inter. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 17. pp. 9844-9849.
6. Mukhrish Y.E. New methods for the rapid synthesis of thiazoles / University of Sussex. 2021. 263 p.
7. Seham I., Rizk H. Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole Derivatives / Chapter in book *Azoles/* 2020. 342 p.
8. Anwar R., Koparir P., Metin K. Synthesis of 1,3-thiazoles derivatives // *Indian Drugs.* 2021. Vol. 58. N 1. pp. 121-128.
9. Hemaïda A., Hassan Gh., Maarouf A. Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole-Based Derivatives as Potential Acetylcholinesterase Inhibitors // *ACS Omega.* 2021. Vol. 6. N 29. pp. 19202-19211.
10. Al-Wahaibi L.H., El-Sheref E., Hassan A. Synthesis and Structure Determination of Substituted Thiazole Derivatives as

EGFR/BRAFV600E Dual Inhibitors Endowed with Antiproliferative Activity // Pharmaceuticals (Basel). 2023. Vol. 16. N 7. pp. 1014-1019.

11. Ghorab M., Dalalabou E., Heiba H. Synthesis of Certain New Thiazole Derivatives Bearing a Sulfonamide Moiety with Expected Anticancer and Radiosensitizing Activities // Journal of Material Science. 2011. Vol. 3. pp. 684-691.

12. Sayed A., Gomha S., Taher E. One-Pot Synthesis of Novel Thiazoles as Potential Anti-Cancer Agents // Drug Design, Development and Therapy. 2020. Vol. 14. N 1. pp. 1363-1375.

13. Hosny M., Zaki Y.H., Mokbel W.A. Synthesis of novel thiazole, pyranothiazole, thiazolo[4,5- b]pyridines and thiazolo[5',4':5,6]pyrano[2,3- d]pyrimidine derivatives and incorporating isoindoline-1,3-dione group // BMC Chem. 2019. Vol. 13. N 1. pp. 37-42.

14. Prajapatt A.K., Modi V. Synthesis and biological evaluation of some substituted amino thiazole derivatives // Journal of the Chilean Chemical Society. 2010. Vol. 55. N 2. pp. 240-243.

15. Reyadh L., Ahmad A., Abachi F. Synthesis And Medicinal Attributes Of Thiazole Derivatives: A Review // Sys. Rev. Pharm. 2021. Vol. 12 N 1. pp. 290-295.

16. Khidre R., Radini I. Design, synthesis and docking studies of novel thiazole derivatives incorporating pyridine moiety and assessment as antimicrobial agents // Sci. Rep. 2021. Vol. 11. N 1. pp. 7846-7852.

17. Hussein W., Turan-Zitouni G. Synthesis of new thiazole and thiazolyl derivatives of medicinal significant-a short review // Bioorganic and Organic Chemistry. 2018. Vol. 2. N 2. pp. 52-55.

18. Abdel-Sattar N.E., El-Naggar A., Andel-Mot M.S. Novel Thiazole Derivatives of Medicinal Potential: Synthesis and Modeling // Hindawi Journal of Chemistry. 2017. N 1. pp. 1-11.

19. Konstantinova L.S., Lysov K.A., Souvorova L.I. Synthesis of 2,3-dihydronaphtho[2,3-d][1,3]thiazole-4,9-diones and 2,3-dihydroanthra[2,3-d][1,3]thiazole-4,11-diones and novel ring contraction and fusion reaction of 3H-spiro[1,3-thiazole-2,1'-cyclohexanes] into 2,3,4,5-tetrahydro-1H-carbazole-6,11-diones // Beilstein J. Org. Chem. 2013. Vol. 19. N 9. pp. 577-584.

20. Dawood K.M., Raslan M.A., Abbas A.A. Novel Bis-Thiazole Derivatives: Synthesis and Potential Cytotoxic Activity Through Apoptosis With Molecular Docking Approaches // Front Chem. 2021. Vol. 12. N 9. pp. 584870-694876.

21. Deepti V., Kumari M.A., Harikrishna N. Synthesis of novel 2-amino thiazole derivatives // Der Pharma Chemica. 2013. Vol. 5. N 2. pp. 181-184.

22. Rajappa S., Sudarsanam V., Advani B. A general synthesis of thiazoles. Part 51. Synthesis of 5-acyl-2-dialkylaminothiazoles // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1962. Vol. 91. N 5. pp. 445-450.

23. Berber N. Synthesis and Characterization of Thiazole Compounds in the Presence of Various Reagents, Catalysts and Solvents // *Sakarya University Journal of Science*. 2022. Vol. 26. N 4. pp. 757-767.

24. Yurttas L., Ozkay Y., Karaca H. Synthesis of Some New Thiazole Derivatives and Their Biological Activity Evaluation // *Hindawi Journal of Chemistry*. 2015. N 2. pp. 13-26.

25. Beyzaei H., Bevgi A., Aryan R. One-pot Synthesis and Characterization of Highly Functionalized Thiazoles // *Iranian Journal of Chemistry. Chemical Engineering. International English Edition*. 2016. Vol. 35. N 4. pp. 31-37.

26. Бабаев Э.Р. Бицидные добавки к топливам и маслам // *НефтеГазоХимия*. 2022. № 4. С. 13-17.

27. Бабаев Э.Р. Применение бицидных добавок к топливам и маслам // *Известия Тульского Государственного Университета*. 2022. № 4. С. 12-23.

28. Бабаев Э.Р. Бицидные добавки против сульфат-восстанавливающих бактерий // *Башкирский Химический Журнал*. 2023. № 1. С. 13-22.

29. Мовсумзаде М.М., Бабаев Э.Р. Свойства и области применения бицидных добавок // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*. 2023. № 2. С. 71-78.

REFERENCES

1. Xingxing M., Huang H., Zhou Y. Synthesis of Thiazoles and Isothiazoles via Three-Component Reaction of Enaminoesters, Sulfur, and Bromodifluoroacetamides/Esters // *Org. Lett.* 2020. Vol. 20. N 14. pp. 5284-5288.

2. Ali H., Sayed A. Review of the synthesis and biological activity of thiazoles // *Synthetic Communications*. 2021. Vol. 51. N 5. pp. 670-700.

3. Doregirae A., Kermani E., Khabazzadeh H. Synthesis of new 1,3-thiazole derivatives using 1-(4-carbamoylphenyl)-3-methylthiourea and 1-methyl-3-(quinolin-8-yl)thiourea as starting materials // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2015. Vol. 60. N 3. pp. 3021-3023.

4. Ayman M., Abdelmonsef A., Rashdan H. Mini Review on The Synthesis and Biological Impact of Thiazoles // *ChemistrySelect*. 2023. Vol. 8. N 14. pp. 414-420.

5. Pivovarova E., Climova A., Swiatkowski M. Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole-Based Derivatives with Potential against Breast Cancer and Antimicrobial Agents // *Inter. J. Mol. Sci.* 2022. Vol. 23. N 17. pp. 9844-9849.

6. Mukhrish Y.E. New methods for the rapid synthesis of thiazoles / *University of Sussex*. 2021. 263 p.

7. Seham I., Rizk H. Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole Derivatives / Chapter in book *Azoles*/ 2020. 342 p.

8. Anwar R., Koparir P., Metin K. Synthesis of 1,3-thiazoles derivatives // *Indian Drugs*. 2021. Vol. 58. N 1. pp. 121-128.
9. Hemaïda A., Hassan Gh., Maarouf A. Synthesis and Biological Evaluation of Thiazole-Based Derivatives as Potential Acetylcholinesterase Inhibitors // *ACS Omega*. 2021. Vol. 6. N 29. pp. 19202-19211.
10. Al-Wahaibi L.H., El-Sheref E., Hassan A. Synthesis and Structure Determination of Substituted Thiazole Derivatives as EGFR/BRAFV600E Dual Inhibitors Endowed with Antiproliferative Activity // *Pharmaceuticals (Basel)*. 2023. Vol. 16. N 7. pp. 1014-1019.
11. Ghorab M., Dalalabou E., Heiba H. Synthesis of Certain New Thiazole Derivatives Bearing a Sulfonamide Moiety with Expected Anticancer and Radiosensitizing Activities // *Journal of Material Science*. 2011. Vol. 3. pp. 684-691.
12. Sayed A., Gomha S., Taher E. One-Pot Synthesis of Novel Thiazoles as Potential Anti-Cancer Agents // *Drug Design, Development and Therapy*. 2020. Vol. 14. N 1. pp. 1363-1375.
13. Hosny M., Zaki Y.H., Mokbel W.A. Synthesis of novel thiazole, pyranothiazole, thiazolo[4,5- b]pyridines and thiazolo[5',4':5,6]pyrano[2,3- d]pyrimidine derivatives and incorporating isoindoline-1,3-dione group // *BMC Chem*. 2019. Vol. 13. N 1. pp. 37-42.
14. Prajapatt A.K., Modi V. Synthesis and biological evaluation of some substituted amino thiazole derivatives // *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2010. Vol. 55. N 2. pp. 240-243.
15. Reyadh L., Ahmad A., Abachi F. Synthesis And Medicinal Attributes Of Thiazole Derivatives: A Review // *Sys. Rev. Pharm*. 2021. Vol. 12 N 1. pp. 290-295.
16. Khidre R., Radini I. Design, synthesis and docking studies of novel thiazole derivatives incorporating pyridine moiety and assessment as antimicrobial agents // *Sci. Rep*. 2021. Vol. 11. N 1. pp. 7846-7852.
17. Hussein W., Turan-Zitouni G. Synthesis of new thiazole and thiazolyl derivatives of medicinal significant-a short review // *Bioorganic and Organic Chemistry*. 2018. Vol. 2. N 2. pp. 52-55.
18. Abdel-Sattar N.E., El-Naggar A., Andel-Mot M.S. Novel Thiazole Derivatives of Medicinal Potential: Synthesis and Modeling // *Hindawi Journal of Chemistry*. 2017. N 1. pp. 1-11.
19. Konstantinova L.S., Lysov K.A., Souvorova L.I. Synthesis of 2,3-dihydronaphtho[2,3-d][1,3]thiazole-4,9-diones and 2,3-dihydroanthra[2,3-d][1,3]thiazole-4,11-diones and novel ring contraction and fusion reaction of 3H-spiro[1,3-thiazole-2,1'-cyclohexanes] into 2,3,4,5-tetrahydro-1H-carbazole-6,11-diones // *Beilstein J. Org. Chem*. 2013. Vol. 19. N 9. pp. 577-584.
20. Dawood K.M., Raslan M.A., Abbas A.A. Novel Bis-Thiazole Derivatives: Synthesis and Potential Cytotoxic Activity Through Apoptosis

With Molecular Docking Approaches // Front Chem. 2021. Vol. 12. N 9. pp. 584870-694876.

21. Deepti V., Kumari M.A., Harikrishna N. Synthesis of novel 2-amino thiazole derivatives // Der Pharma Chemica. 2013. Vol. 5. N 2. pp. 181-184.

22. Rajappa S., Sudarsanam V., Advani B. A general synthesis of thiazoles. Part 51. Synthesis of 5-acyl-2-dialkylaminothiazoles // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.). 1962. Vol. 91. N 5. Pp. 445-450

23. Berber N. Synthesis and Characterization of Thiazole Compounds in the Presence of Various Reagents, Catalysts and Solvents // Sakarya University Journal of Science. 2022. Vol. 26. N 4. pp. 757-767.

24. Yurttas L., Ozkay Y., Karaca H. Synthesis of Some New Thiazole Derivatives and Their Biological Activity Evaluation // Hindawi Journal of Chemistry. 2015. N 2. pp. 13-26.

25. Beyzaei H., Bevgi A., Aryan R. One-pot Synthesis and Characterization of Highly Functionalized Thiazoles // Iranian Journal of Chemistry. Chemical Engineering. International English Edition. 2016. Vol. 35. N 4. pp. 31-37.

26. Babayev E.R. Biocidal additives for fuels and oils // Oil and Gas Chemistry. 2022. No. 4. pp. 13-17.

27. Babayev E.R. Application of biocidal additives to fuels and oils // News of Tula State University. 2022. No. 4. pp. 12-23.

28. Babayev E.R. Biocidal additives against sulfate-reducing bacteria // Bashkir Chemical Journal. 2023. No. 1. pp. 13-22.

29. Movsumzade M.M., Babayev E.R. Properties and areas of application of biocidal additives // Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University. 2023. No. 2. pp. 71-78.

Информация об авторах

Г.В. Алишанбейли – докторант Института химии присадок МНОА;

Э.Р. Бабаев – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Защитные органические соединения».

Information about authors

G.V. Alishanbeyli – doctoral student of the Institute of Chemistry of Additives of the MSEA;

E.R. Babayev – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic compounds".

Статья поступила в редакцию 05.05.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 05.05.2024; accepted for publication 26.05.2024.

Научная статья

УДК 547.541.3, 547.542.7

КЛИК-ХИМИЯ ТИОЛ-ЕНОВЫХ РЕАКЦИЙ И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ

*Фидан Сахиб гызы Гурбанова¹, Ирада Мамед гызы Мамедова²,
Гасым Зульфали оглу Гусейнов³*

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

³ *Бакинский государственный университет*

*Автор, ответственный за переписку: Гурбанова Ф.С.,
fidannkpi@gmail.com*

Аннотация. Клик-химия становится все более и более широко используемым процессом в органическом и биоорганическом синтезе. В представленной работе показаны основные закономерности реакций клик-химии, рассмотрены основные области применения клик тиол-еновых реакций, а также влияние различных параметров реакции на выход, регио- и стереоспецифичность образующегося продукта. Среди различных направлений применения клик-химии тиол-еновых реакций на передний план выдвигаются химия полимеров и фармацевтическая химия.

Ключевые слова: клик-химия, тиолы, алкены, ненасыщенные соединения с кратной связью, стерео- и региоспецифичность, полимеры, лекарственные препараты

Для цитирования: Гурбанова Ф.С., Мамедова И.М. Гусейнов Г.З. Клик-химия тиол-еновых реакций и области ее применения // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. №2. С. 52-59.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Fidan Sahib Qurbanova¹, Irada Mammad Mammadova², Qasym Zulfali Huseynov³

^{1,2}*Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan Republic, Baku, fidannkpi@gmail.com*

³*Baku State University*

CLICK CHEMISTRY OF THIOL-ENE REACTIONS AND AREAS OF ITS APPLICATION

Abstract. Click chemistry is becoming an increasingly used process in organic and bioorganic synthesis. The presented work shows the main principles of click chemistry reactions, discusses the main areas of application of thiol-ene click reactions, as well as the influence of various reaction parameters on the yield, regio- and stereospecificity of the resulting product. Among the various applications of thiol-ene click chemistry, polymer chemistry and pharmaceutical chemistry are coming to the fore.

Key words: click chemistry, thiols, alkenes, unsaturated compounds with multiple bonds, stereo- and regiospecificity, polymers, drugs

For citing: Qurbanova F.S., Mammadova I.M., Guseynov G.Z. Click-chemistry of thio-ene reactions and areas of its application // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024. №2. pp. 52-59.

Клик-химия (химия щелчка) представляет собой одну из важнейших областей нефтехимического и органического синтеза. Клик-химия используется как метод прикрепления интересующего зонда или субстрата к конкретной биомолекуле. К такому типу реакций относятся процессы, удовлетворяющие следующим требованиям, таким как модульность, оптимальный выход продукта, специфичность реакции в отношении регио- и стерео-направления.

К клик-химии относится целый ряд реакций органического синтеза, среди которых особо следует выделить тиол-еновые реакции. В этом направлении получены важные результаты и показаны различные области применения клик-химии тиол-еновых реакций [1]. В представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в этой области и также показаны результаты собственных работ. Так, в работе [2] изучен механизм тиол-енового взаимодействия с участием метилмеркаптана и двенадцати алкенов с использованием вычислительной программы CBS-QB3. Прежде всего, авторы исследовали влияние функциональности алкена на кинетические и термодинамические характеристики реакций, поределляли связь между строением алкена и его реакционной способностью в тиол-еновых реакциях. Полученные результаты позволяют прогнозировать порядок реакционной способности алкена в тиол-еновых клик-реакциях.

Рассмотрены исследования в области недавнего применения тиол-еновых реакций радикального типа и каталитического типа

(катализаторы – основания-нуклеофилы) в процессе синтеза полимерных материалов [3].



Описаны недавние применения тиол-еновых реакций клик-химии в качестве эффективного метода как для синтеза полимерных материалов, так и для их модификации [4] Обзор охватывает результаты исследований, начиная с середины 2013 года.

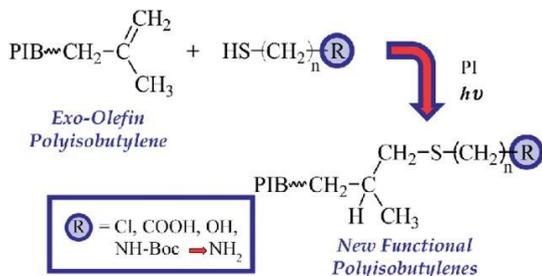


Рис. 1 Схема синтеза некоторых полимерных материалов методом клик-химии

В работе [5] изучена реакция тиол-енового взаимодействия с участием кремний-органических соединений.

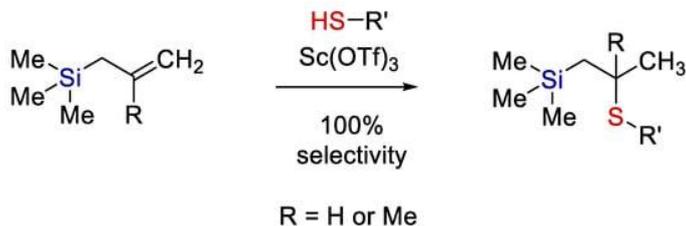


Рис. 2. Схема получения кремнийорганических соединений методом клик-химии

Впервые проведено детальное квантово-химическое исследование вклада производных фенилтиола в механизм тиол-еновой реакции посредством расчетов DFT [6]. Коррелируя соотношение скоростей присоединения тиольного радикала и скорости передачи цепи на тиол было установлено, что переходные структуры реакций передачи цепи стабилизируются внутримолекулярными взаимодействиями, что приводит к снижению активационных барьеров. В данной работе авторы полагают, что указанное соотношение скоростей сильно зависит не только от алкеновой, но и от тиоловой функциональности.

Tuning Thiol-Ene Polymerization

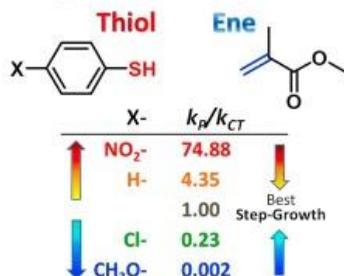


Рис. 3 Схема тиол-еновой полимеризации

В работах [7-11] проведены широкие исследования в области изучения клик-химии тиол-еновых реакций. Сообщается о развитии клик-химии тиол-ен(ин)-овых реакций в присутствии каталитического количества трет-бутилгидпероксида в водной среде, обусловленных солнечным светом [12]. Оптимизированы условия реакций и применены для одностадийного синтеза ряда небольших молекул и липидов в водной среде. Эту тонкую органическую методику можно также использовать для целесообразного проектирования новых или улучшения существующих невирусных систем доставки генов на основе липидов. Показано, что клик-реакции тиол-енового типа в водной среде более экологичны, чем в среде органических растворителей.

Показана первая экологически безопасная гетерогенная модификация материала на основе полисахарида в нативном твердом состоянии с помощью тиол-еновой клик-химии [13, 14]. Прямая реакция тиола с неактивированной двойной или тройной связью тиол-еновой и тиол-ениновой клик-модификацией катализируется термически или фотохимически, полностью не содержит металлов и обеспечивает высокомодульный подход к модификации волокон и материалов на их основе.

Продемонстрирован первый пример тиол-еновой клик-химии как метода полимеризации для производства полимерных коллоидов в двухфазных гетерогенных суспензиях, миниэмульсиях и эмульсиях [15]. Эта работа была также расширена до тиол-иновой химии для производства полимерных частиц с повышенной плотностью сшивки. Полезность тиол-еновой и тиол-иновой химии для полимеризации и модификации полимеров хорошо известна в объемных системах. Эти реакции отличаются легкостью и простотой, высокими выходами целевых продуктов и ортогональностью с другими химическими соединениями.

На основании представленных результатов исследований можно заключить, что клик-химия тиол-еновых реакций является весьма важным инструментом для химиков-органиков и находит широкое применение в различных областях производства. В этом направлении,

в первую очередь, следует выделить две основные области – полимерная химия и фармацевтика (фармакохимия).

В наших исследованиях [16-18] была изучена реакция тиолового типа с участием эфиров меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты и дициклопентадиена, приводящая к образованию эфирных производных, содержащих в своем составе трициклические сульфидные фрагменты. Показано, что эти соединения обладают высокой ингибиторной активностью и могут быть использованы в качестве бактерицид-ингибиторных присадок для топлив, масел и смазочно-охлаждающих жидкостей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hoyle Ch.E., Bowman C.N. Thiol–Ene Click Chemistry // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49. N 9. pp. 1540-1573.
2. Northrop B., Coffey R.N. Thiol-Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 33. pp. 13804-13817.
3. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // *Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 1. pp. 17-36.
4. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update // *Polymer Chemistry*. 2014. Vol. 5. N 17. pp. 4820-4870.
5. 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? // *Polymers (Basel)*. 2022. Vol. 14. N 15. pp. 3079-3092.
6. Findik V., Degirmenci I., Catak Sh. Theoretical investigation of thiol-ene click reactions: A DFT perspective // *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 110. N 1. pp. 211-220.
7. Kahrkar P.M., Rehmann M., Skeens K.M. Thiol-ene Click Hydrogels for Therapeutic Delivery // *ACS Biomaterial Sci. Eng.* 2016. Vol. 2. N 2. pp. 165-179.
8. Notan M.D., Scanlan F. Applications of Thiol-Ene Chemistry for Peptide Science // *Front. Chem.* 2020. Vol. 12. N 8. pp. 583272-583279.
9. Guzmari D., Ramis X., Fernandez-Francos X. Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy thermosets by controlled photo/thermal dual curing sequence // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. N 123. pp. 101623-101633.
10. Kazybayeva D.S., Irmuklametova G.S., Khutoryanskiy V.V. Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials // *Polymer Science. Series B*. 2022. Vol. 64. N 2. pp. 1-16.

11. Qing L., Zhang Q., Chen Sh. Progress in Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // Chinese Journal of Organic Chemistry. 2012. Vol. 32. N 10. pp. 1846-1852.

12. Subhasis D., Gupta A., Saha A. Sunlight-Mediated Thiol-Ene/Yne Click Reaction: Synthesis and DNA Transfection Efficiency of New Cationic Lipids // ACS Omega. 2020. Vol. 5. N 1. pp. 735-750.

13. Pat. 9447195B2. US. 2011. Heterogeneous thiol-ene click modifications of solid polysaccharide-based materials / Cordova A., Hafren J.

14. Pat. 2011090428Aq. WO. 2011. Heterogeneous thiol-ene click modifications of solid polysaccharide-based materials / Cordova A., Hafren J.

15. Durham O.Z. A Study of Functional Polymer Colloids Prepared Using Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // Thesis. Clarkson University. 2016. 412 p.

16. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Изучение реакции взаимодействия меркаптанов с непредельными соединениями // Известия Тульского Государственного Университета. 2023. № 3. С. 29-41

17. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Области применения реакции взаимодействия тиолов с алкенами // Вестник Башкирского Государственного Университета. 2023. № 3. С. 67-72.

18. Гусейнов Г.З., Гасанов А.Г., Гурбанова Ф.С. Применение реакции меркаптанов с непредельными соединениями в органическом синтезе // Вестник Башкирского Государственного Университета. 2023. № 3. С. 73-80.

REFERENCES

1. Hoyle Ch.E., Bowman C.N. Thiol-Ene Click Chemistry // *Angewandte Chemie International Edition*. 2010. Vol. 49. N 9. pp. 1540-1573.

2. Northrop B., Coffey R.N. Thiol-Ene Click Chemistry: Computational and Kinetic Analysis of the Influence of Alkene Functionality // *J. Amer. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134. N 33. pp. 13804-13817.

3. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis // *Polymer Chemistry*. 2010. Vol. 1. N 1. pp. 17-36.

4. Lowe A.B. Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis: a first update // *Polymer Chemistry*. 2014. Vol. 5. N 17. pp. 4820-4870.

5. 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? // *Polymers* (Basel). 2022. Vol. 14. N 15. pp. 3079-3092.

6. Findik V., Degirmenci I., Catak Sh. Theoretical investigation of thiol-ene click reactions: A DFT perspective // *European Polymer Journal*. 2019. Vol. 110. N 1. pp. 211-220.

7. Kahrkar P.M., Rehmann M., Skeens K.M. Thiol-ene Click Hydrogels for Therapeutic Delivery // *ACS Biomaterial Sci. Eng.* 2016. Vol. 2. N 2. pp. 165-179.

8. Notan M.D., Scanlan F. Applications of Thiol-Ene Chemistry for Peptide Science // *Front. Chem.* 2020. Vol. 12. N 8. pp. 583272-583279.

9. Guzmari D., Ramis X., Fernandez-Francos X. Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy thermosets by controlled photo/thermal dual curing sequence // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. N 123. pp. 101623-101633.

10. Kazybayeva D.S., Irmuklametova G.S., Khutoryanskiy V.V. Thiol-Ene “Click Reactions” as a Promising Approach to Polymer Materials // *Polymer Science. Series B*. 2022. Vol. 64. N 2. pp. 1-16.

11. Qing L., Zhang Q., Chen Sh. Progress in Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 32. N 10. pp. 1846-1852.

12. Subhasis D., Gupta A., Saha A. Sunlight-Mediated Thiol-Ene/Yne Click Reaction: Synthesis and DNA Transfection Efficiency of New Cationic Lipids // *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. N 1. pp. 735-750.

13. Pat. 9447195B2. US. 2011. Heterogeneous thiol-ene click modifications of solid polysaccharide-based materials / Cordova A., Hafren J.

14. Pat. 2011090428Aq. WO. 2011. Heterogeneous thiol-ene click modifications of solid polysaccharide-based materials / Cordova A., Hafren J.

15. Durham O.Z. A Study of Functional Polymer Colloids Prepared Using Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // Thesis. Clarkson University. 2016. 412 p.

16. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. Study of the reaction of interaction of mercaptans with unsaturated compounds // *News of Tula State University*. 2023. No. 3. With. 29-41.

17. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. Areas of application of the reaction of interaction of thiols with alkenes // *Bulletin of the Bashkir State University*. 2023. No. 3. pp. 67-72.

18. Guseynov G.Z., Gasanov A.G., Gurbanova F.S. Application of the reaction of mercaptans with unsaturated compounds in organic synthesis // *Bulletin of the Bashkir State University*. 2023. No. 3. pp. 73-80.

Информация об авторах

Ф.С. Гурбанова – докторант, научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины»;

И.М. Мамедова – старший научный сотрудник лаборатории «Циклоолефины»;

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

Information about the authors

F.S. Qurbanova – doctoral student, researcher laboratory "Cycloolefins";

I.M. Mammadova – researcher of laboratory "Cycloolefins";

G.Z. Huseynov – doctor of chemical sciences, professor.

Статья поступила в редакцию 05.04.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 05.04.2024; accepted for publication 26.05.2024.

Научная статья
УДК 547.541.3

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА

Нахида Али гызы Джафарова[©]

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан, jafarova-naxida@rambler.ru

Аннотация. В статье показаны основные принципы разработки и применения различных методов спектрофотометрического анализа для качественного и количественного определения хрома в различных образцах. Описаны основные закономерности определения хрома методом спектрофотометрического анализа.

Ключевые слова: хромсодержащие соединения, спектрофотометрический анализ, биообразцы, промышленные материалы, сплавы, хромирование

Для цитирования: Джафарова Н.А. Спектрофотометрическое определение хрома // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. №2. С. 60-66.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CHROMIUM

Nakhida Ali Jafarova

Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, of Azerbaijan, jafarova-naxida@rambler.ru

Abstract. The paper presents the results of research in the field of development and application of various methods of spectrophotometric analysis for the qualitative and quantitative determination of chromium in various samples. The main extractants used for this purpose are shown, as well as the conditions for the determination of chromium in biosamples and industrial materials.

Keywords: chromium compounds, spectrophotometric analysis, extraction, biosamples, industrial materials, alloys, chromium plating

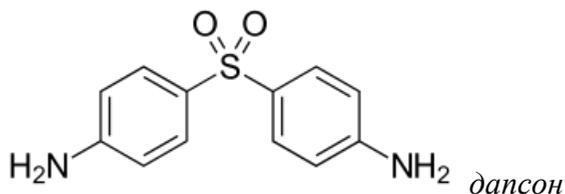
For citing: Jafarova N.A. Spectrophotometric determination of chromium // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024. №2. pp. 60-66.

Хром находит широкое применение в промышленности для получения различных сплавов. Добавка хрома существенно повышает твёрдость и коррозионную стойкость сплавов. Учитывая высокое промышленное и биологическое значение хрома, необходима разработка эффективных методов его обнаружения с использованием различных методов анализа, включая метод спектрофотометрии. Так, в работах [1, 2] описаны простые и чувствительные спектрофотометрические методы определения следовых и сверхследовых количеств хрома (VI). 4-аминоантипирин (АПП) реагирует с 1-нафтолом (НФЛ) в присутствии окислителя калия дихромата в кислой среде с получением продукта красного цвета с λ_{max} 485 нм. Молярная абсорбционная способность и чувствительность Сэнделла составляли $2,07 \times 10^4$ л/моль см и 0,00240 г/см² соответственно. Окраска стабильна более 6 часов. Система подчиняется закону Бера в диапазоне 2-18 г для определения хрома (VI). Пределы обнаружения хрома (VI) 0,048 г/мл. Метод хорошо воспроизводим и был применен для анализа хрома в синтетических образцах природной воды и фармацевтических препаратах.

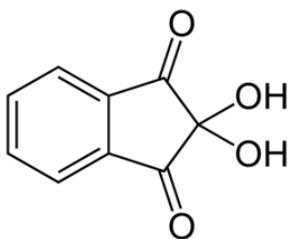
В работе [3] сформулированы основные условия анализа состояния хрома в морской, озерной и речной воде. Изучены и рекомендованы методики фракционирования частиц и отделения хрома (III) от хрома (VI). Были проанализированы пробы морской, озерной и речной воды с содержанием 0,01-0,27 мкг Cr(III)/л и было получено 0,47 пг Cr (VI)/л. В открытом море преобладал хром (VI).

ДПД (N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин) вводится в работе [4] в качестве аналитического реагента для прямого, быстрого, легкого и чувствительного спектрофотометрического обнаружения шестивалентного хрома Cr (VI). Окисление бесцветного реагента ДПД (N,N-диэтил-*n*-фенилендиамин) Cr (VI) приводит к образованию радикала ДПД красного цвета (ДПД•+) при pH 4,39. Интенсивность цвета прямо пропорциональна концентрации Cr (VI). Используя спектрофотометр UV-Vis, измерение произведенного DPD•+ можно определить по количеству при 551 нм. В настоящей работе разрабатывается, оптимизируется и проверяется новый спектрофотометрический метод определения Cr (VI) в пробах синтетически приготовленных сточных и водопроводных вод. Метод эффективно применяется, и результаты статистически оцениваются с результатами эталонного метода исследования. Аналогичные

исследования были проведены в работах [5, 6], в частности в методике [6] в качестве экстрагента использован дапсон.



Исследован простой, точный, недорогой и воспроизводимый спектрофотометрический метод определения иона хрома (III) в водных средах, основанный на образовании комплекса между ионом хрома (III) и нингидрином – продуктом насыщенного зеленовато-фиолетового цвета. В присутствии гидроксида калия [7]. Поглощение этого продукта измеряли при $\lambda_{\text{max}} = 375$ нм. Реакция протекает количественно при комнатной температуре. Линейная градуировочная кривая построена в диапазоне ($4,8 \cdot 10^{-4}$ - $1,6 \cdot 10^{-2}$) моль/л ионов хрома с молярной абсорбцией $2,90 \cdot 10^2$ и коэффициентом корреляции $R_2 = 0,9989$. Рассчитанное значение чувствительности по Сэнделлу составляет $0,179$ мкг/см². Этот метод используется для определения иона хрома в водном растворе. Стехиометрию реакций определяли молярным соотношением 1:2 между хромом и нингидрином.

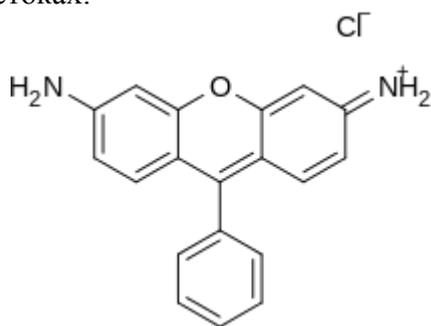


нингидрин

Благодаря универсальному использованию и применению соединений хрома в промышленности по всему миру, ионы хрома присутствуют в основных сточных водах самых разных отраслей промышленности. Крайне опасный и канцерогенный Cr(VI) представляет серьезную угрозу для нашей экосистемы и здоровья человека даже при очень низких предельных концентрациях. Ионы Cr(III) также токсичны для водных организмов, но они менее вредны, чем ионы Cr(VI). Поэтому обнаружение и анализ токсичных ионных соединений Cr(VI) и Cr(III) в сточных водах является чрезвычайно важной областью исследований. Различные химические реагенты и различные методы, требующие дорогостоящего оборудования, используемые в прошлом для обнаружения и определения небiorазлагаемых ионов Cr(VI), имеют серьезные ограничения [8]. В этой работе обобщены результаты применения спектрофотометрических методов определения ионов Cr(VI) и Cr(III) из водных растворов, обладающих высокой чувствительностью,

селективностью, точностью и меньшими затратами. Обсуждается использование химических реагентов, таких как дифенилкарбазид (ДФК) и некоторых других реагентов на основе красителей, для спектрофотометрического определения опасных ионов Cr в пробах воды. Кроме того, разъясняется использование реагента ДФК в разработке передовых технологий, таких как микрофлюидная система обнаружения, микрофлюидные бумажные аналитические устройства (μ PAD) и устройство, напечатанное на 3D-принтере с онлайн-системой спектрофотометрического обнаружения для локального мониторинга проб воды. Также описаны различные методы селективного образования и предварительного концентрирования ионов Cr(VI) перед спектрофотометрическим определением в пробах воды с очень низкими концентрациями (до миллиардных долей) ионов Cr. В настоящем обзоре также освещаются новые тенденции в обнаружении и определении канцерогенных ионов Cr(VI) с использованием новых и инновационных технологий и различных категорий наноматериалов.

Описана методика спектрофотометрического определения хрома(VI) [9]. Хром(VI) образует анион хлорхромата в присутствии кислоты и хлорид-иона. Образовавшийся анион экстрагируется в толуоле в виде ионной пары с катионным красителем – родамин 6Ж. При 535 мкм максимальная молярная абсорбция составляет 2×10^4 л/моль см. Окраска стабильна в течение 4 ч, и система подчиняется закону Бера в диапазон 0-8 мкг хрома(VI). Хром(III) определяют после окисления до хрома (VI) с перманганатом калия. Метод применен для определения хрома в стандартных легированных сталях, фармацевтических препаратах, геологических пробах и промышленных стоках.



родамин

Было проанализировано содержание хрома (Cr) (VI) в пяти коммерчески доступных консервированных фруктовых соках на Филиппинах методом спектрофотометрического стандартного добавления с использованием 1,5-дифенилкарбазида (DPC). Процент зольности 0,35% ниже стандарта для фруктовых соков, что означает отсутствие добавления примесей. Определение Cr (VI) для всех образцов при максимальной оптической плотности 543 нм для комплекса Cr (VI) – ДФХ показало, что концентрация колеблется от

0,362 частей на миллион до 0,714 частей на миллион. Этот уровень превышает допустимый предел, установленный Агентством по охране окружающей среды США (EPA) для питьевой воды [10].

Описан новый простой и чувствительный метод определения следов хрома [11]. Ксиленоловый оранжевый и хром (III) образуют красный комплекс при pH 3 при нагревании в кипящей воде в течение 20 мин. Молярная абсорбционная способность составляет $19,0 \times 10^3$. Каталитического действия бикарбонат-иона, диоксида углерода или хрома (II), генерируемых металлическим цинком, не наблюдалось. Метилтимоловый синий менее чувствителен к хрому, его молярная абсорбционная способность составляет $11,5 \times 10^3$.

В работе [12] показано, что чувствительность системы Cr(III, VI) – хромазурол S (CAS) – бромид цетилпиридиния (CPB) – гидрохлорид гидроксилamina может быть увеличена, а длина волны максимального поглощения немного смещена за счет добавления цинка (II) и что аналитические данные практически идентичны как для Cr (III), так и для Cr (VI), что указывает на то, что в используемых условиях обе начальные степени окисления хрома дают одну и ту же конечную степень окисления Cr (III). Показано, что различные посторонние ионы не мешают. Метод может применяться для прямого определения хрома в сталях.

Предложена спектрофотометрическая методика определения Cr(III) [13]. Реакция между Cr(III) и 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диметиламинофенолом ускоряется додецилсульфатом натрия (ДСН), бензоат натрия вызывает дальнейшее увеличение оптической плотности хелата. Оптимальный диапазон pH для реакции составляет 5-5,8 (бензоатный буфер). Хелат проявляет максимальное поглощение при 590 нм, подчиняется закону Бера в диапазоне концентраций 0,02-0,56 мкг/мл Cr(III), имеет молярную поглощательную способность $7,8 \times 10^4$ л/моль см и чувствительность по Сэнделлу 0,66 нг/см. Соотношение металла и лиганда составляет 1:2 в отсутствие ДСН и 1:1 в его присутствии. Описана процедура определения Cr(III) и Cr(VI), когда они присутствуют вместе. Метод был применен для анализа Cr(III) в водопроводной воде.

Представлен спектрофотометрический метод определения следов хрома в плазме и эритроцитах человека [14]. Он основан на красно-фиолетовом комплексе, образованном реакцией дихромата с дифенилкарбазидом, и включает процесс окисления для превращения хрома (III) в дихромат и отделение железа (III) от хрома (III). Приведены данные о точности и прецизионности метода. Значения, найденные для хрома в нормальных фракциях крови, сравнивают с указанными в литературе. Метод, описанный для эритроцитов, может быть применен к цельной крови человека без изменений.

Спектрофотометрическое определение хрома также было исследовано в работах [15, 16].

Таким образом, представленный анализ результатов исследования в области определения хрома показывает, что разработка новых эффективных методов качественного и количественного определения хрома остается весьма актуальной и по сегодняшний день. В этом направлении создаются хорошие предпосылки для осуществления систематических исследований для выявления и разработки новых методов определения хрома и его соединения в различных промышленных и фармацевтических образцах.

REFERENCES

1. Suvardhan K., Ramanaiah S., Suresh-Kumar K. Spectrophotometric Determination of Chromium in Water, and Pharmaceutical Samples Using 1-Naphthol // *E-Journal of Chemistry*. – 2005. – Vol. 2. – N 1. – pp. 6-14. <https://doi.org/10.1155/2005/140534>.
2. Wiryawan A., Retnowati R., Burhan P. Method of analysis for determination of the chromium species in water samples by spectrophotometry with diphenylcarbazide // *Journal of Environmental Engineering and Sustainable Technology*. – 2018. – Vol. 5. – N 1. – pp. 37-46.
3. Shigematsu T., Gohda Sh., Yamazaki H., Nishikawa Y. Spectrophotometric Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) in Sea Water // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* – 1977. – Vol. 55. – N 5. – pp. 429-440. <http://hdl.handle.net/2433/76751>.
4. Parween S. The spectrophotometric determination of chromium (VI) using N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine in synthetically prepared wastewater and tap water // *Journal of University of Duhok*. – 2021. – Vol. 24. – N 1. – pp. 46-53. <https://doi.org/10.26682/sjuod.2021.24.1.7>.
5. Shekho N., Hind M. Spectrophotometric Determination of Chromium Using Promethazine Hydrochloride - Application in Various Sample // *Ibn Al-Haitham Journal for Pure and Applied Sciences*. – 2016. – Vol. 29. – N 2. – pp. 130-143.
6. Nagaraj P., Aradhana N., Shivakumar A., Shrestha S.K. Spectrophotometric method for the determination of chromium (VI) in water samples // *Environmental Monitoring and Assessment*. – 2008. – Vol. 157. – N 1-4. – pp. 575-582. DOI: 10.1007/s10661-008-0557-2
7. Baker H.M., Rahooji T.D., Abdel-Halim H. Spectrophotometric Method for Determination of Chromium Ion in Aqueous Solution Using Ninhydrin // *American Journal of Analytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 13. – N 10. – pp. 382-398. DOI: 10.4236/ajac.2022.1310026.
8. Dawra N., Dabas N. Advances in spectrophotometric determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in water: a review // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2022. – Vol. 5. – pp. 312-321. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2076224>.

9. Maheswari V., Balasubramanian N. Spectrophotometric Determination of Chromium. Based on Ion-Pair Formation // Chem. Anal. (Warsaw). – 1996. – Vol. 41. – pp. 569-574
10. Tayone J.C. Spectrophotometric Determination of Chromium (VI) in Canned Fruit Juices // International Journal of Sciences – Basic and Applied Research. – 2015. – Vol. 19. – N 1. – pp. 426-432 <https://gssrr.org/index.php/JournalOfBasicAndApplied/article/view/3256>
11. Cheng K.L. Spectrophotometric determination of chromium with xylenol orange and methylthymol blue // Talanta. – 1967. – Vol. 14. – N 7. – pp. 875-877 DOI: 10.1016/0039-9140(67)80113-9.
12. Guozhen F., Jikuen L. Spectrophotometric determination of chromium(III, VI) by use of chromium(III, VI)-Chrome AzuroLS-cetylpyridinium bromide-hydroxylamine hydrochloride-zinc(II) system // Talanta. – 1992. – Vol. 39. – N 12. – pp. 1579-1582. [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(92\)80186-H](https://doi.org/10.1016/0039-9140(92)80186-H).
13. Zhao Y., Han G. Rapid spectrophotometric determination of chromium(III) // Talanta. – 1994. – Vol. 41. – N 8. – pp. 1247-1250. DOI: 10.1016/0039-9140(93)e0043-d.
14. Miller D.O., Yoe J.H. Spectrophotometric determination of chromium in human plasma and red cells // Clinica Chimica Acta. – 1959. – Vol. 4. – N 3. – pp. 378-383. [https://doi.org/10.1016/0009-8981\(59\)90106-8](https://doi.org/10.1016/0009-8981(59)90106-8).
15. Narayana B., Cherian T. Rapid spectrophotometric determination of trace amounts of chromium using variamine blue as a chromogenic reagent // Journal of Brazilian Chemical Society. – 2005. – Vol. 10. – N 2. – pp. 144-149. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532005000200011>.
16. Balasubramanian N., Mehewari V. Indirect Spectrophotometric Determination of Chromium // Journal of AOAC International. – 1996. – Vol. 79. – N 1. – pp. 989-994. <https://doi.org/10.1093/jaoac/79.4.989>.

Информация об авторах

Н. А. Джафарова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и технология неорганических веществ».

Information about the authors

N.A. Jafarova – doctor of philosophy in chemistry, docent at the Department of «Chemistry and Technology of Inorganic Substances».

Статья поступила в редакцию 05.05.2024; принята к публикации 26.06.2024.

The article was submitted 05.05.2024; accepted for publication 26.06.2024.

**ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ В
ФАРМАЦЕВТИКЕ**

*Арзу Сархан гызы Исмайлова¹, Чингиз Князь оглу Расулов²,
Гюльшен Джаббар гызы Гасанова³©*

*^{1,2,3} Институт нефтехимических процессов Министерства
науки и образования Азербайджана, Баку, Азербайджан,
gulwen.hesenova@inbox.ru*

Аннотация. Производные фенолов являются ключевыми соединениями для фармацевтической промышленности, поскольку они являются синтонами в процессе синтеза целого ряда лекарственных препаратов. Среди биологически активных производных фенолов следует выделить фенольные кислоты, флаваноиды, полифенольные соединения. В этой работе нами рассмотрены основные фенольные соединения, находящие широкое применение в процессе создания лекарственных препаратов.

Ключевые слова: фенолы, фармацевтические препараты, фенольные соединения, флаваноиды, фенольные кислоты

Для цитирования: Исмайлова А.С., Расулов Ч.К., Гасанова Г.Д. Применение производных фенолов в фармацевтике // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 67-76.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

**APPLICATION OF PHENOL DERIVATIVES IN
PHARMACEUTICALS**

*Arzu Sarhan Ismayilova¹, Chingiz Knyaz Rasulov², Gulshen
Jabbar Gasanova¹*

*^{1,2,3}Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and
Education of Azerbaijan Republic, Baku, of Azerbaijan,
gulwen.hesenova@inbox.ru*

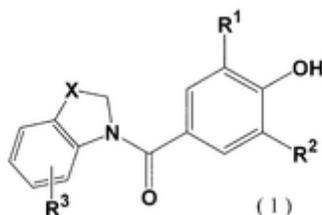
Abstract. Phenol derivatives are key compounds for the pharmaceutical industry as they are synthons in the synthesis of a range of drugs. Among the biologically active derivatives of phenols, phenolic acids, flavonoids, and polyphenolic compounds should be highlighted. In this work, we reviewed the main phenolic compounds that are widely used in the process of creating drugs.

Keywords: phenols, pharmaceuticals, phenolic compounds, flavonoids, phenolic acids

For citing: Ismayilova A.S., Rasulov Ch.K., Gasanova G. J. Application of phenol derivatives in pharmaceuticals // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No 2. pp. 67-76.

Фенолы являются ключевыми синтонами в процессе производства многочисленных лекарственных препаратов для фармацевтической промышленности. В этой работе нами рассмотрены основные представители фенольных соединений, находящих применение в фармацевтике.

Так, в патенте [1] описаны новые производные фенола, обладающие замечательным урикозурическим эффектом (способность лекарственного средства понижать уровень мочевой кислоты или уратов в сыворотке, увеличивая ее экскрецию почками). В целом, эти производные можно представить в виде общей формулы:

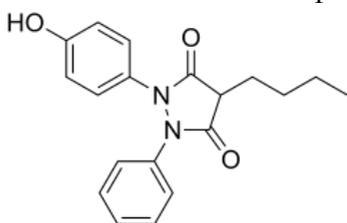


где R¹ и R² могут быть одинаковыми или разными, и каждый представляет собой низшую алкильную, алкенильную, алкинильную и др. группу, а R³ представляет собой низшую алкильную группу, галогеналкильную группу, атом галогена, гидроксигруппу или атом водорода; и X представляет собой атом серы, группу -S(=O)- или группу -S(=O)₂-).

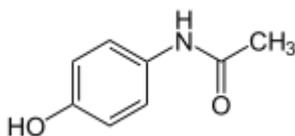
Структурная дериватизация натуральных продуктов остается постоянным и незаменимым источником новых лекарственных препаратов [2]. Природные фенолы представляют собой обширную категорию натуральных продуктов с широкой фармакологической активностью, из которых создано множество клинических препаратов. Однако структурная сложность и большое разнообразие природных фенолов приводит к трудности структурной дериватизации. Скелетный

анализ показал, что большинство типов природных фенолов могут быть структурированы путем комбинации и расширения трех общих фрагментов, содержащих фенол, фенилпропаноид и бензоил. На основе этих фрагментов в обзоре унифицированы и всесторонне проанализированы стратегии дериватизации природных фенолов. Помимо классических методов, особое внимание уделялось передовым стратегиям, обладающим высокой селективностью, эффективностью и практичностью. Стратегии полного синтеза типичных фрагментов, таких как стильбены, халконы и флавоноиды, также были рассмотрены и проанализированы в качестве дополнительного средства для поддержки ориентированной на разнообразие дериватизации природных фенолов.

Сообщается о простых колориметрических методах определения как ацетаминофена, так и оксифенбутазона [3].



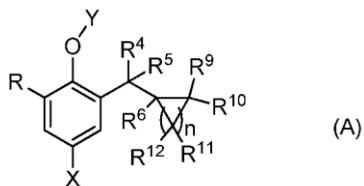
нестероидный противовоспалительный препарат



ацетаминофен (парацетамол)

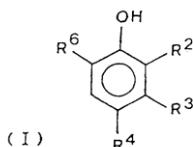
Эти методы основаны на сочетании фенольного соединения с диазониевыми солями как сульфаниловой кислоты, так и *n*-нитроанилина; тщательно изучены оптимальные условия проведения реакций. Для ацетаминофена продукты реакции с диазосульфаниловой кислотой и диазо-*n*-нитроанилином демонстрируют максимальное поглощение при 480 и 425 нм соответственно. Средний процент извлечения для аутентичных образцов составил 99,5 +/- 1,1 и 100,6 +/- 0,66 соответственно ($P = 0,05$). Для оксифенбутазона полученные цвета показали максимумы при 385 нм с диазосульфаниловой кислотой и 490 нм с реакциями диазо-*n*-нитроанилина. Средний процент извлечения для аутентичных образцов составил 99,8 +/- 0,27 и 100,1 +/- 0,57 соответственно ($P = 0,05$). Предложенные методы успешно применены для анализа коммерческих препаратов; результаты статистически сравнивались с результатами других методов.

В патенте [4] описаны новые производные фенола общей формулы А, обладающие фармацевтическими свойствами.



Показано, что эти соединения могут быть использованы в качестве препаратов для лечения центральной нервной системы.

В патенте [5] предложены новые производные фенола общей формулы:



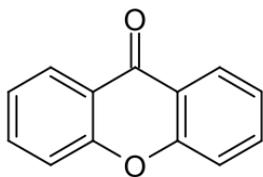
Указанные соединения обладают, наряду с низкой токсичностью, ингибирующей 5-липоксигеназу активностью, намного более высокой, чем бенапрофен или кетоконазол. Эти характеристики делают полученные производные чрезвычайно полезными для приготовления лекарств против лейкотриен-опосредованных заболеваний, таких как ревматоидный артрит, язвенный колит, астма, псориаз и герпес.

С общей целью оценки потенциала использования взаимодействий, связывающихся с белками плазмы, в сочетании с пролекарственным подходом для улучшения фармакокинетики лекарственных веществ, была охарактеризована серия модельных пролекарств фенола на основе карбонатных эфиров, включающих производные со структурами, подобными жирным кислотам [6]. Стабильность производных изучали в водном растворе, растворе сывороточного альбумина человека, плазме человека и гомогенате печени крысы при 37 °С. Стабильность производных в водном растворе широко варьировала, период полураспада колебался от 31 до $1,7 \times 10^4$ мин при рН 7,4 и 37 °С. Карбонатные эфиры подвергались катализу эстеразами плазмы, за исключением производных *трет*-бутила и уксусной кислоты, которые стабилизировались как в плазме человека, так и в растворах сывороточного альбумина человека по отношению к буферу. Однако в большинстве случаев гидролиз ускорялся в присутствии сывороточного альбумина человека, что указывает на взаимодействие производных с белком, что было подтверждено с помощью кинетического анализа *n*-нитрофенилацетата. Наблюдались различные свойства связывания человеческого сывороточного альбумина фенольных модельных пролекарств со структурой, подобной жирным кислотам, и нейтральными карбонатными эфирами. В контексте использования

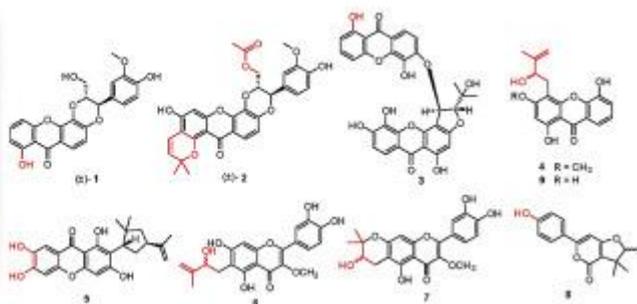
связывания с белками плазмы в сочетании с подходом пролекарств для оптимизации фармакокинетики лекарств представляют интерес эстеразоподобные свойства человеческого сывороточного альбумина по отношению к карбонатным эфирам, которые потенциально позволяют белку действовать в качестве катализатора регенерации исходных соединений. Также фармакофорные свойства производных фенола описаны в работах [7-9].

С 19 века фитохимия *Salicaceae* систематически исследуется сначала по фармацевтическим, а затем по экологическим причинам [10]. Результатом этих усилий являются богатые знания о фенольных компонентах, особенно о ряде гликозилированных и этерифицированных производных салицилового спирта, известных как «фенолгликозиды». Этим веществам уделяется большое внимание в связи с их ролью во взаимодействиях растений и травоядных. О негативном влиянии фенольных гликозидов на продуктивность многих травоядных животных сообщалось в многочисленных исследованиях. Другие, более специализированные источники питания менее восприимчивы и, как сообщается, даже изолируют фенольные гликозиды для собственной защиты. В этом обзоре авторы пытаются обобщить текущие знания о роли фенольных гликозидов в обеспечении взаимодействий между растениями и травоядными животными.

В работе [11] из зверобоя японского были выделены девять неописанных соединений, в том числе пять производных ксантона, два флавоноида, одно производное 2-пирона и одно неописанное соединение природного происхождения, а также 30 известных фенольных соединений.



ксантон



Кроме того, гиперджапонолы А и В были идентифицированы как рацематы. Структуры и абсолютные конфигурации неописанных соединений были определены с помощью комплексных расчетов МС, ЯМР-спектроскопии и электронного кругового дихроизма (ECD).

Цитотоксическое действие выделенных соединений на две линии опухолевых клеток человека (HEL и MDA-MB-231) оценивали с помощью МТТ-анализа. Восемнадцать соединений продемонстрировали хорошую ингибирующую активность в отношении линии клеток HEL со значениями IC_{50} 3,53–18,7 мкМ, тогда как девять соединений продемонстрировали умеренную цитотоксичность в отношении линии раковых клеток MDA-MB-231 со значениями IC_{50} в диапазоне от 4,92 до 10,75 мкМ. Обсуждалась также их предварительная связь.

Фенол является одним из древнейших антисептиков [12]. Он обладает бактериостатическим действием в концентрациях 0,1–1% и бактерицидным/фунгицидным действием в концентрации 1–2%. 5% раствор убивает споры сибирской язвы за 48 часов. Бактерицидная активность усиливается ЭДТА и теплыми температурами; он снижается под действием щелочной среды (за счет ионизации), липидов, мыла и низких температур. Концентрации >0,5% оказывают местноанестезирующее действие, тогда как 5% раствор оказывает сильное раздражающее и разъедающее действие на ткани.

Фенол обладает хорошей проникающей способностью в органические вещества и используется главным образом для дезинфекции оборудования или органических материалов, подлежащих уничтожению (например, инфицированных пищевых продуктов и экскрементов). Из-за его раздражающих и разъедающих свойств, а также потенциальной системной токсичности фенол в настоящее время обычно не используется в качестве антисептика, за исключением случаев прижигания инфицированных участков, например инфицированного пупка новорожденных. Его также применяют для кожных применений при зуде, укусах, ожогах и т. д. из-за его местных анестезирующих и антимикробных свойств для облегчения зуда и борьбы с инфекциями.

Сообщается [13], что бактерии, образующие биопленки, представляют собой огромные проблемы в различных условиях, и существует потребность в новых противомикробных агентах, которые были бы одновременно экологически приемлемыми и относительно эффективными против микроорганизмов в состоянии биопленки. Антимикробную активность трех встречающихся в природе низкомолекулярных фенолов и их производных оценивали в отношении планктонных и биопленочных *Staphylococcus epidermidis* и *Pseudomonas aeruginosa*. Оценены взаимосвязи структура-активность эвгенола, тимола, карвакрола и их соответствующих 2- и 4-аллильных, 2-металлильных, 2- и 4-н-пропильных производных. Производные аллила продемонстрировали последовательно повышенную эффективность как в отношении уничтожения, так и ингибирования планктонных клеток, но продемонстрировали снижение

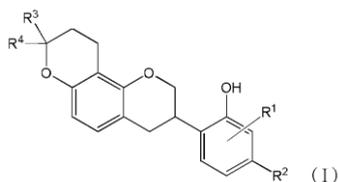
эффективности в отношении биопленок. Этот результат подчеркивает важность использования анализов биопленок для выявления взаимосвязей структура-активность, когда конечной мишенью является биопленка.

Было исследовано связывание фенола и четырех его производных с цельной сывороткой человека и несколькими белками сыворотки человека [14]. Использовали производные, меченные ^{14}C , и связывание изучали либо равновесным, либо динамическим диализом. Сам фенол был наименее связан с большинством белков сыворотки по сравнению с его производными и альбумином, а цельная человеческая сыворотка демонстрировала самый высокий процент связывания используемых белков. Процент связывания с альбумином и сывороткой соответствовал молекулярным массам производных, но не наблюдалась определенная закономерность при ранжировании процента связывания других производных с другими белками сыворотки. Константы связывания (K_1 , K_2 , n_1 и n_2) определяли по графикам Скэтчарда для всех производных, кроме *n*-хлор-*m*-ксиленола. Было обнаружено, что фенол имеет самую высокую константу ассоциации (K_1), а *n*-*трет*-амилфенол - самую низкую. Для всей группы из пяти производных и альбумина в качестве белка была обнаружена прямая, статистически значимая корреляция между процентом связывания и значениями Hansch ρ_i . Никакой корреляции со значениями сигмы Хэммета обнаружено не было. Сделан вывод, что связывание производных фенола с альбумином осуществляется преимущественно гидрофобными связями.

Гиперлипидемия является заслуживающим упоминания фактором риска быстро развивающихся сердечно-сосудистых заболеваний, включая инфаркт миокарда и, кроме того, инсульт [15]. В настоящей работе описан синтез некоторых фенольных производных с целью разработки антигиперлипидемических средств. Строение синтезированных соединений подтверждено спектроскопическими данными. Исследования стыковки *in silico* были проведены против человеческого фермента редуктазы 3-гидрокси-3-метилглутарил-коэнзим А (HMG CoA) (ID PDB: 1HWK), и было обнаружено, что эти соединения проявляют максимальную аффинность связывания с белком-мишенью, имеющим связывание. энергии -8,3 и -7,9 ккал соответственно. Соединение взаимодействует с аминокислотами Val805 с расстоянием 1,89 Å и Met656, Thr558 и Glu559 с расстояниями связывания 2,96, 2,70 и 2,20 Å соответственно. Результаты антигиперлипидемической активности *in vivo* показали, что полученное соединение продемонстрировало минимальный прирост веса, т.е. 20% по сравнению с 35% приростом веса при приеме стандартного препарата аторвастатина в течение 6 недель лечения. Более того, увеличение уровня холестерина липопротеинов высокой плотности и снижение уровня общего холестерина, холестерина

липопротеинов низкой плотности и триглицеридов были более выраженными в случае исследуемого соединения по сравнению с аторвастатином с $P < 0,05$. Синтезированные соединения были нетоксичными и хорошо переносились, поскольку ни у одной из мышей не было обнаружено каких-либо заболеваний и смерти в течение 6 недель введения дозы. Основываясь на приведенной фармакологической оценке, можно предположить, что синтезированное фенольное соединение может выступать в качестве ведущей структуры для проектирования и разработки более мощных антигиперлипидемических препаратов.

В патенте [16] описано производное пиранохроменилфенола, его фармацевтически приемлемая соль или его сольват. Также предложена фармацевтическая композиция для профилактики или лечения метаболического синдрома или воспалительного заболевания, содержащая ее.



Таким образом, исследования в области синтеза и изучения биологически активных свойств новых производных фенола продолжают интенсивно развиваться и количество публикаций, посвященных этим исследованиям ежегодно возрастает.

REFERENCES

1. Pat. 2011040449A1. WO. 2011. Novel phenol derivative.
2. Ding L., Jiang S., Zhang A., Tong W. Structural derivatization strategies of natural phenols by semi-synthesis and total-synthesis // Nat. Prod. Bioprospect. 2022. Vol. 12. N 1. pp. 8-15.
3. Hassan S.M., Walsh M., E-I-Sayed S., Abou Ouf A. Colorimetric determination of certain phenol derivatives in pharmaceutical preparations // J. Assoc. Off. Anal. Chem. 1981. Vol. 64. N 6. pp. 1442-1445.
4. Pat. 2014180305. WO. 2014. Phenol derivative and preparation method and use in medicine thereof / Linlin D., Fangqiong L., Shixu Y., Huadong L.
5. Pat. 0707849B1. EP. 1994. Use of derivatives of 2,4-disubstituted phenols as 5-lipoxygenase inhibitors // Falgas J., Belmonte L., Navarro L., Pujol A., Novales L.
6. Ostergaard J., Larsen C. Bioreversible derivatives of phenol. 1. The role of human serum albumin as related to the stability and binding properties of carbonate esters with fatty acid-like structures in aqueous solution and biological media // Molecules. 2007. Vol. 12. N 10. pp. 2380-

2395.

7. Pat. 0046270. EP. 1982. Novel derivatives of bio-affecting phenolic compounds and pharmaceutical composition containing them / Bodor N., Sloan K., Pogany S.

8. Fico G., Braca A., Tome F., Morelli I. Phenolic Derivatives From *Nigella Damascena* Seeds // *Pharmaceutical Biology*. 2000. Vol. 38. N 5. pp. 371-373.

9. Guoyong L., Zhou M., Qi Y., Fang D. Phenolic Derivatives from *Hypericum japonicum* // *NAT. Prod. Commun.* 2015. Vol. 10. N 12. pp. 2109-2112.

10. Boeckler A., Gershenzon J., Unsicker S. Phenolic glycosides of the Salicaceae and their role as anti-herbivore defenses // *Phytochemistry*. 2011. Vol. 72. N 13. pp. 1497-1509.

11. Zhu W., Rong Y., Ping Y., Yong H. Cytotoxic phenolic constituents from *Hypericum japonicum* // *Phytochemistry*. 2019. Vol. 164. N 8. pp. 33-40.

12. Addie D. Phenols and Related Compounds as Antiseptics and Disinfectants for Use With Animals // *MSD Veterinary Manual*. 2022. N 1. pp. 17-30.

13. Walsh D., Livinghouse T., Goeres D., Mettler M. Antimicrobial Activity of Naturally Occurring Phenols and Derivatives Against Biofilm and Planktonic Bacteria // *Front. Chem.* 2019. N 7, pp. 653-661.

14. Judis J. Binding of selected phenol derivatives to human serum proteins // *J. Pharm. Sci.* 1982. Vol. 71. N 10. pp. 1145-1147.

15. Aqeel M.T., Ur-Rahman N., Khan A-U., Ashraf Z. Antihyperlipidemic studies of newly synthesized phenolic derivatives: in silico and in vivo approaches // *Drug Des. Devel. Ther.* 2018. N 9. pp. 2443-2453.

16. Pat. 2015099392A1. WO. 2015. Pyranochromenyl phenol derivative, and pharmaceutical composition for treating metabolic syndrome or inflammatory disease / Chung J., Jeong H., Geun I., Kang S., Young J.

Информация об авторах

А.С. Исмаилова – младший научный сотрудник лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов»;

Ч.К. Расулов – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией «Химия и технология циклоалкилфенолов»;

Г. Дж. Гасанова – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Химия и технология циклоалкилфенолов».

Information about the authors

A.S. Ismayilova – researcher of Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols";

Ch. K. Rasulov – Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols";

G.J. Gasanova – candidate of chemical sciences, leading researcher. Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols".

Статья поступила в редакцию 07.04.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 07.04.2024; accepted for publication 26.05.2024.

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 547.541.3

ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Искандер Ахмед оглу Мамедов¹, Нахида Али гызы
Джафарова²*

^{1,2} *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*

Аннотация. Хромсодержащие катализаторы стали весьма широко используемыми катализаторами в процессах окисления органических и неорганических соединений. Ввиду их большей доступности и высокой каталитической эффективности, эти катализаторы получили широкое распространение в различных химических реакциях, и в частности, в реакциях окисления. В этой работе нами рассмотрены основные результаты исследований, посвященных этой области химического катализа.

Ключевые слова: хромсодержащие катализаторы, катализ, процессы окисления, оксиды хрома, хромиты и хроматы

Для цитирования: Мамедов И.А., Джафарова Н.А. Применение хромсодержащих катализаторов в процессах окисления химических соединений // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 77-86.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

APPLICATION OF CHROME CONTAIN CATALYSTS IN OXIDATION PROCESSES OF CHEMICAL COMPOUNDS

I. Akhmed Mammadov¹, Nakhida Ali Jafarova²

^{1,2} *Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan*

Abstract. The paper presents the results of research in the field of development and application of various methods of spectrophotometric analysis for the qualitative and quantitative determination of chromium in various samples. The main extractants used for this purpose are shown, as

well as the conditions for the determination of chromium in biosamples and industrial materials.

Keywords: chromium compounds, spectrophotometric analysis, extraction, biosamples, industrial materials, alloys, chromium plating

For citing: Mammadov I.A., Jafarova N.A. Application of chrome contain catalysts in oxidation processes of chemical compounds // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Natural Sciences. 2024. No 2. pp. 77-86.

Хром обычно присутствует в форме Cr^{6+} , Cr^{5+} , Cr^{3+} и Cr^{2+} , поэтому существует несколько типов хромовых катализаторов. Их обычно подразделяют на органические хромовые катализаторы и неорганические хромовые катализаторы. Хромовые катализаторы также можно разделить на хромовые катализаторы на носителе и хромовые катализаторы без носителя в зависимости от того, содержит ли он вещество на носителе. Эти катализаторы часто используются в реакциях сочетания, дегидрирования, фторирования, полимеризации и ряде других реакций органического синтеза. В этой работе нами рассмотрено применение хромсодержащих катализаторов в реакциях окисления химических субстратов. Так, в патентах [1,2] предложен способ изготовления и использования улучшенного хромового катализатора для окисления горючих материалов, таких как углеводороды, хлоруглероды, хлоруглеводороды, полимеры и другие горючие материалы. Способ каталитического окисления горючего материала включает: приведение в контакт горючего материала в нагретой реакционной зоне в присутствии кислорода и пропитанного хромом катализатора, приготовленного путем пропитки материала носителя соединением хрома и прокаливанию твердого материала при температуре и в течение времени, по меньшей мере достаточного для того, чтобы материал носителя достиг температуры 725°C . Благодаря этому способу катализатор демонстрирует уменьшенные потери хрома в окружающую среду.

В работе [3] рассмотрено хром-каталитическое окисление в органическом синтезе, ее роль и значение, представлен критический анализ ранних исследований. Разработка активных, стабильных и недорогих катализаторов для эффективной реакции очень привлекательна, но все еще очень сложна [4]. Хотя $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ обычно используется для каталитических испытаний, весовой процент загрузки Cr_2O_3 может давать разные каталитические характеристики. Целью данного исследования является синтез катализаторов $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (3 мас.% и 7 мас.% Cr_2O_3) и исследование физических свойств катализаторов с использованием SEM, XRD, TGA-DTA и FTIR. Было обнаружено, что 7% масс. $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ дает лучшие физические свойства с хорошей термической стабильностью и более крупным

размером частиц. Следовательно, эти характеристики можно использовать в качестве исходного эталона в каталитической реакции.

Оксид углерода (СО) является одним из наиболее ядовитых газов, присутствующих в окружающей среде, и полное окисление СО при более низких температурах является очень важным процессом для защиты здоровья человека [5]. Выхлопы автомобилей являются одним из основных источников выбросов СО в окружающую среду, а применение каталитического нейтрализатора в автомобилях снижает выбросы газов СО. В каталитическом нейтрализаторе для окисления СО используются различные типы катализаторов, среди которых оксиды цинка (ZnO) и оксиды хрома (Cr₂O₃) являются одними из старейших и наиболее известных катализаторов. Небольшая модификация катализаторов ZnO и Cr₂O₃ привела к увеличению их удельной поверхности и уменьшению среднего размера кристаллитов. Небольшая добавка ионов различных металлов в гексагональные катализаторы ZnO и Cr₂O₃ приводит к образованию высокодисперсного оксида металла для низкотемпературного окисления СО. Каталитическое окисление СО на катализаторах ZnO и Cr₂O₃ может протекать по механизму Марса-ван Кривелена, включающему окислительно-восстановительный процесс. Кислород решетки, присутствующий на поверхности катализатора, расходуется в ходе реакции окисления СО и заменяется кислородом воздуха. Катализаторы ZnO и Cr₂O₃ являются одними из лучших катализаторов с точки зрения более низкой стоимости, термической активности и селективности. Определенное внимание уделено восстановлению катализаторов ZnO и Cr₂O₃ из реакционных систем и их многократному использованию без потери каталитической активности при окислении СО. В обзоре представлена важная информация о чистых и замещенных катализаторах ZnO и Cr₂O₃ для контроля выбросов СО.

Работа [6] посвящена использованию загрязнителя окружающей среды, образующегося при удалении шестивалентного хрома из водных сред. Этот загрязнитель представляет собой материал с каталитическими свойствами, подходящий для применения при окислительной деградации проблемных органических соединений. Материал, первоначально использовавшийся в качестве адсорбента, представляет собой композит, полученный путем модификации кристаллических фаз оксидов железа совместно с хитозаном (СТ-FeCr). Химические и морфологические характеристики материалов были выполнены с использованием SEM-анализа в сочетании с EDS, XRD и DSC. Гранулы СТ-FeCr использовались при разложении красителя метиленового синего (МВ) и показали превосходный потенциал разложения (93,6%). Присутствие Cr на поверхности катализатора способствовало увеличению каталитической активности по сравнению с материалами СТ-Fe и чистым магнетитом. Продукт

очистки стоков и наличие самого катализатора в окружающей среде не оказывают токсического воздействия. Кроме того, гранулы Cr-FeCr продемонстрировали каталитическую стабильность в течение нескольких последовательных реакционных циклов, что возможно с технической и экономической целесообразностью. К этой технологии можно применить концепцию «промышленного симбиоза», при этом этот термин относится к повторному использованию в качестве сырья побочного продукта, произведенного в одном конкретном промышленном секторе, другим.

Синтезирован и охарактеризован ряд хромсодержащих мезопористых молекулярных сит Cr-HMS с различным содержанием хрома [7]. Установлено, что введение хрома в ВМС приводит к снижению их структурного порядка, а также однородности мезопор. Катализаторы проявляют хорошую активность как при окислении циклогексана, так и при гидроксигировании бензола. Зависимость конверсии бензола и циклогексана от содержания хрома в катализаторах демонстрирует типичную форму вулкана. В случае окисления циклогексана, который легче окисляется, предварительная обработка Cr-HMS восстановлением H_2 позволяет не только сохранить его относительно высокую активность, но и приобрести относительно высокую стабильность.

Различные хромсодержащие катализаторы были протестированы на полное окисление трихлорэтилена (ТХЭ) в качестве модельной реакции каталитического горения хлорорганических загрязнителей [8]. Хромит кобальта шпинелевого типа (CoCr_2O_4), среди других, оказался очень многообещающим катализатором, демонстрирующим более высокую активность и более высокую селективность по CO_2 , чем традиционный хром на носителе из оксида алюминия. Даже если на поверхности CoCr_2O_4 наблюдались частицы Cr^{3+} и Cr^{6+} , форма Cr^{6+} была стабильна в восстановительной среде. Наличие парных сайтов $\text{Cr}^{3+}\text{-Cr}^{6+}$ и влияние окислительно-восстановительных обработок на активность были исследованы для объяснения природы возможных активных центров разложения ТХЭ. Более высокая селективность CoCr_2O_4 по отношению к CO_2 объясняется обилием его разновидностей Cr^{3+} , а также его активностью в реакции конверсии водяного газа.

Преодоление вялой кинетики щелочной реакции окисления водорода (HOR) является сложной задачей, но имеет решающее значение для практических топливных элементов с анионообменной мембраной [9]. При этом на наночастицах рутения (Ru) создаются многочисленные и эффективные межфазные активные центры путем закрепления атомарно изолированного хрома, координированного с гидроксильными кластерами ($\text{Cr}_1(\text{OH})_x$), для ускорения щелочного HOR. Эта каталитическая система обеспечивает 50-кратное усиление

активности HOR с превосходной долговечностью и способностью противостоять отравлению CO за счет переключения активных центров с поверхности Ru на границу раздела $\text{Cr}_1(\text{OH})_x\text{-Ru}$. Изолированный $\text{Cr}_1(\text{OH})_x$, фундаментально отличающийся от традиционного механизма, фокусирующегося только на поверхностных металлических участках, может обеспечить уникальные формы кислорода для ускорения перетока водорода или CO от Ru к $\text{Cr}_1(\text{OH})_x$. Кроме того, подтверждено участие исходных форм кислорода из $\text{Cr}_1(\text{OH})_x$ в окислении водорода и образовании H_2O . Включение таких атомарно изолированных кластеров гидроксидов металлов в гетероструктурированные катализаторы открывает новые возможности для рационального проектирования современных электрокатализаторов для HOR и других сложных электрохимических реакций. Эта работа также подчеркивает важность размерного эффекта сокатализаторов, которому также следует уделять существенное внимание в области катализа.

В работе [10] авторы сообщают о синтезе наночастиц оксида хрома, НЧ $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ с последующей полной характеристикой с помощью XRD, SEM, XPS и N_2 -сорбциометрии. Синтезированные наночастицы были протестированы в качестве катализаторов окисления CO. Также было исследовано влияние температуры прокаливания на каталитическую активность. Определяли конверсию CO (%), температуру зажигания. Результаты показали, что хром, полученный при низкой температуре прокаливания (400°C), более активен, чем хром, полученный при высоких температурах прокаливания (600° или 800°C), и это объясняется меньшим размером частиц и большей площадью поверхности этого образца. Результаты показали превосходную каталитическую активность НЧ Cr_2O_3 при более низкой температуре, поскольку авторы достигли полной конверсии при 200°C , что является высоким значением среди опубликованных результатов других неблагородных катализаторов. Было обнаружено, что высокая активность наночастиц Cr_2O_3 (T_{50} всего лишь 98°C) зависит от тщательного выбора температуры прокаливания. Эти результаты могут обеспечить эффективные и экономичные решения для преодоления одной из основных экологических угроз.

Методом пропитки была приготовлена серия кобальтовых и хромовых катализаторов на оксиде алюминия с различным содержанием металлов [11]. Были изготовлены и испытаны при окислении метана шесть типов кобальтовых и хромовых катализаторов на носителе из оксида алюминия, содержащих 5 мас.%, 10 мас.% и 15 мас.%. Катализаторы охарактеризовали методами рентгеновской дифракции (XRD) и хемосорбции монооксида углерода (хемосорбции CO). Результаты РФА не подтвердили каких-либо особенностей металлических кобальта и хрома. Размер металла для обоих

катализаторов был больше при высокой загрузке, как показали результаты хемосорбции CO. Результаты конверсии метана показали, что конверсия увеличивается с увеличением загрузки металла, однако нанесенные хромовые катализаторы были более активными по сравнению с нанесенными кобальтовыми катализаторами. Испытания на термостабильность катализатора 15 мас.% Co/Al и 15 мас.% Cr/Al показали, что нанесенный хромовый катализатор более стабилен и сохраняет размер частиц благодаря сильному взаимодействию с носителем, в то время как нанесенный кобальтовый катализатор снижает конверсию метана из-за дезактивации катализатора.

В работе [12] рассмотрено применение нанесенного хром-оксидного катализатора в процессе окисления олефинов.

Комплексы хрома(III) получены в виде три- и тетрадентатно-иминовых хелатов из 2-гидрокси-1-нафталальдегида или 3-этоксисалицилальдегида с 2-аминофенолом или 1,2-фенилендиамином [13]. Каталитический потенциал хелатов Cr(III)-имина был исследован и протестирован в хемоселективном окислении бензилового спирта до бензальдегида (БА) в среде экологически чистого терминального окислителя (т.е. H₂O₂). Было изучено влияние различных применимых параметров в каталитических системах (например, растворителей, температуры и молярных соотношений катализаторов). Из полученных результатов обнаружено, что наиболее предпочтительным и подходящим растворителем при лучших условиях реакции является ацетонитрил; температура 80 °С, время 4 ч. Предварительно описаны и обсуждены механистические аспекты катализируемого Cr(III) окисления на основе процессов переноса электронов и кислорода.

Наночастицы молибдата хрома Cr₂(MoO₄)₃ синтезированы нагреванием оксалата как прекурсора в статическом воздухе при температуре 600 °С [14]. Прекурсор изучался термогравиметрическим методом анализа (ТГА), и он был проанализирован с помощью преобразования Фурье-инфракрасной спектроскопии (FT-IR). Синтезированный молибдат хрома анализировали методами Брунауэр-Эммета-Теллера (БЭТ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгендифракционным методом (XRD) и протестировали его каталитическую активность на примере окисления и разложения метиленового синего с пероксидом водорода. Окисление контролировали с помощью измерений УФ-видимого поглощения.

Высокоупорядоченные мезопористые хромооксидные катализаторы (OMCA(x)) с различными соотношениями nAl/nCr, равными 10 и 20, были успешно синтезированы по пути самосборки, индуцированной испарением (EISA), связанному с термической обработкой, и были применены для жидкофазного окисления циклогексана пероксидом водорода (H₂O₂) в качестве окислителя. Для сравнительных исследований хромовый катализатор с соотношением

nAl/nCr, равным 10, нанесенный на упорядоченный мезопористый носитель из оксида алюминия [обозначенный как Cr/OMA(10)], также был приготовлен методом пропитки по влажности (IWI). Хотя оба типа катализаторов сохраняли одномерно упорядоченную мезопористую структуру, на текстурные свойства катализаторов существенно влиял способ приготовления. Характерные результаты рентгенофазового анализа, адсорбции N₂, ПЭМ, УФ-Вид, ЯМР ²⁷Al MNS и H₂-TPR показали, что катализаторы OMCA(x) демонстрируют гораздо более высокоупорядоченную гексагональную мезоструктуру, более узкое распределение пор по размерам, более высокий уровень Брунауэра-Эмметта. Теллеровская площадь поверхности и объем пор, а также более однородное распределение частиц Cr в мезопористом каркасе оксида алюминия в виде тетраэдрически координированных фрагментов шестивалентного Cr-оксида, чем у Cr/OMA(10), синтезированного методом IWI. Кроме того, по сравнению с Cr/OMA(10) катализаторы OMCA(x) показали более высокую каталитическую активность и стабильность при жидкофазном окислении циклогексана.

В работе [16] были синтезированы голые наночастицы хрома (НЧ Cr₂O₃) и хром, нанесенный на гибриды восстановленного оксида графена (rGO) и оксида графена (GO), с последующей характеристикой с помощью FESEM, рамановской спектроскопии, TGA, XRD, TEM/HRTEM, XPS и N₂-сорбциометрия. Исследованный голый Cr₂O₃ и гибриды (Cr₂O₃/rGO и Cr₂O₃/GO) были использованы в качестве катализаторов низкотемпературного окисления CO. По сравнению с другими катализаторами результаты показали эффективную каталитическую активность при использовании Cr₂O₃/GO, что объясняется его более высокой площадью поверхности и смешанной степенью окисления хрома (Cr³⁺ и Cr^{>3+}). Это важные центры окисления, которые способствуют подвижности электронов, необходимой для окисления CO. Кроме того, наличие углеродных вакансий и функциональных групп способствует стабилизации НЧ Cr₂O₃ на его поверхности, образуя термостойкий гибридный материал, который способствует процессу окисления CO. Гибрид Cr₂O₃/GO является перспективным, недорогим и эффективным катализатором окисления CO при низких температурах. Более высокая активность наночастиц Cr₂O₃, нанесенных на оксид графена, может обеспечить эффективное и экономически выгодное решение важной экологической проблемы.

В обзорной статье [17] были рассмотрены различные способы применения и методы приготовления медно-хромитовых катализаторов. В ходе обсуждения делается вывод, что хромит меди является универсальным катализатором, который не только катализирует многочисленные процессы коммерческого значения и национальных программ, связанных с исследованиями обороны и

космоса, но также находит применение в решении наиболее важной проблемы во всем мире, то есть контроля загрязнения окружающей среды. Несколько других очень полезных применений катализаторов из хромита меди относятся к производству экологически чистой энергии, лекарств, агрохимикатов и т. д. Обсуждались около 15 различных методов приготовления, которые дают четкое представление о зависимости каталитической активности и селективности от способа приготовления катализатора. Учитывая растущий во всем мире интерес к катализу на основе хромита меди, пересмотр важных применений таких катализаторов и полезных методов их приготовления является, таким образом, необходимостью времени. Применение хромовых катализаторов в реакциях окисления химических соединений также рассматривалось в работах [18-20].

Как видно из представленного обзора, хромовые катализаторы весьма широко используются в процессах окисления химических соединений. Этому способствует их более доступная природа, а также высокая каталитическая эффективность в реакциях окисления. В наших исследованиях хромосодержащие катализаторы были использованы для окисления циклических кетонов в соответствующие лактоны.

REFERENCES

1. Pat. 5635438. US. 1994. Chromium catalyst and catalytic oxidation process / Cowfer J.A., Young J.H.
2. Pat. 63493B1. BG. 1994. Chromium catalyst and catalytic oxidation process / Cowfer J.A., Young J.H.
3. Muzart J. Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis // Chem. Rev. 1992. Vol. 92. N 1. pp. 113-140.
4. Alexzman Z.A., Annuar N.H., Slamun N., Yusoff S.N. Chromium oxide silica catalyst: Synthesis and characterization // Materials Today. Proceedings. 2022. Vol. 57. N 3. Pp. 1301-1305
5. Dey S., Praveen Kumar V. Supported and un-supported zinc and chromium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation: A review // Environmental Challenges. 2021. Vol. 3. pp. 100061-100064.
6. Chagas P., Caetano A., Tireli A., Cesar P. Use of an Environmental Pollutant From Hexavalent Chromium Removal as a Green Catalyst in The Fenton Process // scientific Reports. 2019. Vol. 9. pp. 2379-2384.
7. Yue H., Hua W., Tang Y., Gao Z. Synthesis, characterization of Cr-HMS and the application in catalytic oxidation // Chemical Journal of Chinese. 2000. Vol. 21. N 7. pp. 1101-1104.
8. Kim D.C., Ihm C.S. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants // Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. N 1. pp. 222-226.

9. Zhang B., Baohua Z., Guoqiang Z., Wang J. Atomically dispersed chromium coordinated with hydroxyl clusters enabling efficient hydrogen oxidation on ruthenium // Nat. Commun. 2022. Vol. 13. pp. 5894-5899.
10. Bumaidad A., Al-Ghareeb Sh., Madkour M., Sagheer F. Non-noble, efficient catalyst of unsupported α -Cr₂O₃ nanoparticles for low temperature CO Oxidation // Scientific Reports. 2017. Vol. 7. pp. 3298-3302.
11. Mardwita M., Yusmartini E.S., Wisudawati N. Effects of Cobalt and Chromium Loadings to The Catalytic Activities of Supported Metal Catalysts in Methane Oxidation // Bull. Chem. React. Eng. Catal. 2020. Vol. 15. N 1. pp. 17-23.
12. Baker L.M., Carrick W.L. Oxidation of olefins by supported chromium oxide // J. Org. Chem. 1968. Vol. 33. N 2. pp. 616-618.
13. Abdel-Rahman L., Shaker M., Abu-Dief A., Abdel-Mawgoud A.H. Catalytic Potential of Mononuclear Cr(III)-Imine Complexes for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol by Aqueous H₂O₂ // Journal of Transition Metal Complexes. 2019. N 2. pp. 236077-236091.
14. Oudghiri-Hassani H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye // Journal of Materials and Environmental Sciences. 2018. Vol. 9. N 3. Pp. 1051-1057
15. Pan D., Guo M., He M., Chen S. Facile synthesis of highly ordered mesoporous chromium–alumina catalysts with improved catalytic activity and stability // Journal of Materials Research. 2014. Vol. 29. N 6. pp. 811-819.
16. Asma A., Madkour M., Sagheer F. Low-Temperature Catalytic CO Oxidation Over Non-Noble, Efficient Chromia in Reduced Graphene Oxide and Graphene Oxide Nanocomposites // Catalysts. 2020. Vol. 10. N 1. pp. 105-114.
17. Prasad R., Singh P. Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. 2011. Vol. 6. N 2. pp. 63-113.
18. Zhao Ch. Chromium-doped transition metal oxyhydroxide catalysts for electrochemical water oxidation // Master Thesis. 2020. UNSW Faculty. 128 p.
19. Inami S.H. Oxidation of ammonia catalyzed by mixed oxides of copper and chromium // Stanford Research Institute. California. 1969. 16 p.
20. Peng H., Guo J., Zuohuz L., Changyuan T. Direct advanced oxidation process for chromium (III) with sulfate free radicals // SN Applied Sciences. 2019. Vol. 1. N 14. pp. 2126-2134.

Информация об авторах

Н.А. Джафарова – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химия и технология неорганических веществ»;

И.А. Мамедов – магистр кафедры «Химия и технология неорганических веществ».

Information about the authors

N.A. Jafarova – doctor of philosophy in chemistry, docent at the Department of «Chemistry and Technology of Inorganic Substances»;

I.A. Mammadov – magistr at the Department of «Chemistry and Technology of Inorganic Substances».

Статья поступила в редакцию 12.04.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 12.04.2024; accepted for publication 26.05.2024.

СИНТЕЗ ГЛУТАРАТОВ ТРИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АММОНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ИХ СТИМУЛИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НА РАЗВИТИЕ ХЛОПЧАТНИКА

Джалал Шамиль оглы Мамедов¹, Фархад Ашраф оглы Набиев², Гюнай Али кызы Алиева³, Саида Фуад кызы Ахмедбекова⁴, Фатима Давуд кызы Гамбарова⁵, Зенфира Ильгар кызы Шахтактинская⁶

¹⁻⁶Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г.Мамедалиева, Министерство науки и образования Азербайджанской республики, Баку, Азербайджан

¹ celal.memmedov50@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-0445-6741>

² ferhad.nebiyev57@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0002-4227-7377>

³ agaamvcaspian@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1355-9810>

⁴ saida.ahmadbayova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1672-6394>

⁵ fatime-qulieyeva-78@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-0940-7554>

⁶ zenfira.shahtaxtinskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-0642-2020>

Аннотация. В статье приведены сведения о синтезе соли гидроглутарата трис (2-гидрокси этил) аммония на пути к получению новых ростовых веществ растений, играющих важную роль в повышении устойчивости растений к воздействию окружающей среды как в одном из способов устранения затруднений в области сельского хозяйства, вызванных в последнее время изменением климата, а также об испытаниях ее на хлопчатнике, который является ценным сырьем в легкой промышленности. В результате исследования установлено, что применение синтезированного вещества позволяет интенсивно развивать корневую и стеблевую системы хлопчатника и повышать урожайность.

Ключевые слова. Изменение климата, ростовые вещества растений, стимулятор, гидроглутарат трис(2-гидроксиэтил)аммония, хлопчатник, хлопководство, урожайность

Для цитирования: Мамедов Дж. Ш., Набиев Ф.А., Алиева Г.А., Ахмедбекова С.Ф., Гамбарова Ф.Д., Шахтактинская З.И. Синтез глутаратов трис(2-гидроксиэтил)аммония и исследования их стимулирующего действия на развитие хлопчатника// Вестник

Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акмоллы. Серия: Естественные науки. 2024 №2. С. 87-98..

Jalal Sh. Mammadov¹, Farhad A.Nabiyev², Gunay A. Aliyeva³, Saida F. Ahmadbayova⁴, Fatima D.Gambarova⁵, Zenfira I.Shahtaxinskaya⁶

¹⁻⁶ Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y.H. Mammadaliyev, Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan, Baku city, Azerbaijan

¹ celal.memmedov50@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-0445-6741>

² ferhad.nabiyev57@gmail.com , <https://orcid.org/0009-0002-4227-7377>

³ agaamvcaspian@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0001-1355-9810>

⁴ saida.ahmadbayova@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1672-6394>

⁵ fatime-quliyeva-78@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-0940-7554>

⁶ zenfira.shahtaxinskaya@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0002-0642-2020>

SYNTHESIS OF TRIS(2-HYDROXIETHYL)AMMONIUM GLUTARATES AND STUDIES OF THEIR STIMULATING EFFECT ON COTTON DEVELOPMENT

Abstract. The article provides information on the synthesis of tris(2-hydroxiethyl)ammonium hydroglutarate salt on the way to obtaining new growth substances of plants playing an important role in increasing the resistance of plants to environmental influences as one of ways to eliminate the difficulties agriculture recently caused by climate change , as well as testing it on cotton ,wich is available raw material in light industry. As a result of the study, it was established that the use of the synthesized substance makes it possible to intensively develop the root and stem systems of cotton and increase productivity.

Keywords: Climate change, plant growth substances, stimulant, tris(2- hydroxiethyl)ammonium hydroglutarate, cotton, cotton growing, productivity

For citing: Mammadov J.Sh., Nabiyev F.A., Aliyeva G.A., Ahmadbayova S.F., Gambarova F.D., Shahtaxinskaya Z.I. Synthesis of tris(2-hydroxiethyl)ammonium glutarates and studies of their stimulating effect on cotton development// Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024 №2. С. 87-98.

В последние годы в условиях активного роста промышленности и производства в направлении удовлетворения потребительских нужд населения защитные меры не были учтены на должном уровне, и, как

следствие, нарушение экологического равновесия привело к катастрофическим ситуациям в связи с резким изменением климатических условий. Таяние ледников, наводнения, засухи и лесные пожары достигли опасной для человечества грани. Подобные проблемы на нашей планете требуют проведения немедленных мер. По этой причине на международном уровне проводится множество важных встреч и дискуссий для решения этих актуальных задач [1, 2]. Одной из сфер, наиболее пострадавших от изменения климата, является сельское хозяйство, которое и считается основным источником продовольствия для людей. Другой важной задачей этой области является обеспечение промышленности подходящим сырьем. Поэтому развитие отраслей сельского хозяйства имеет большое значение.

Выращивание хлопчатника, являющегося незаменимым сырьем для развития лёгкой промышленности, считается одним из приоритетных направлений сельского хозяйства. Хлопчатник – растение стратегического значения. Его семена, как и волокнистая часть, являются очень ценным сырьем. Помимо плетения ткани для шитья одежды, из волокон этого растения производят ряд ценных продуктов: нитки, веревки, рыболовные снасти, специальные ткани для резиновых шлангов, искусственный шелк, взрывчатые вещества, целлулоид, фото- и киноленты, лаки, высококачественную бумагу и др.

Часть семян хлопчатника используется как посевной материал, а большая часть перерабатывается для производства различной продукции. В зависимости от сорта и от технологий выращивания хлопчатника, содержание жира в его семенах может достигать 18-20 и более процентов. Этот жир богат многими белками. А это позволяет получать из семян хлопчатника ценное хлопковое масло, широко используемое в сфере пищевой промышленности [3].

Для посева хлопка необходимы тёплые и влажные климатические условия. Идеальная температура, требуемая для его выращивания, составляет 21-37°C в период активной вегетации. Климатические условия Азербайджана создают большие возможности для развития хлопководства. Негативное влияние на развитие растений оказывают такие процессы, как недостаточное образование и ослабление активности фитогормонов под влиянием резких изменений климатических условий, что приводит к снижению урожайности.

Известно, что нормальное развитие и формирование растений происходит за счёт их гормонов. Такие природные фитогормоны, как ауксины, гиббереллины, цитокинины, в отличие от питательных веществ, синтезируются самими растениями в одной части и после обработки разносятся в другие области растений, где и оказывают свое действие. Все эти гормоны участвуют в росте, делении клеток, в процессах старения, адаптации и транспорте питательных веществ [4, 5]. Достаточная выработка фитогормонов и их активная деятельность

обеспечивают повышение урожайности, помогая растениям нормально проходить стадии развития.

Повышение урожайности сельскохозяйственных культур, наряду с соблюдением агротехнических правил, требует разработки многих научно обоснованных подходов по усилению их устойчивости к воздействию окружающей среды. Среди множества исследовательских работ, проводимых мировыми учеными, большой интерес последнее время вызывает получение и применение стимуляторов растений. Стимуляторы, воздействуя на корневую и стеблевую системы растений, повышают их устойчивость к засухе, суровому климату, а также их урожайность [6-8].

Химический синтез природных фитогормон затруднен. Однако в последнее время синтезировано и применяется в области сельского хозяйства ряд природных и синтетических фитогормонов. Был получен природный фитогормон индолил-3-уксусная кислота. Этот природный ауксин применяется в сельском хозяйстве реже, чем синтетический ауксин индолилжирная и нафтилуксусная кислоты. Дело в том, что синтезированные природным фитогормоны нестабильны и подвергаются разложению под действием растительных ферментов. Синтетические же соединения обладают способностью действовать длительное время, не подвергаясь ферментативному распаду [8, 9].

Синтезировано множество веществ, не являющихся фитогормонами, но обладающих свойствами ростовых веществ и имеющие многочисленные функциональные группы, которые оказывают достаточно стимулирующие действия на развитие растений [10]. Учитывая трудности синтеза гормонов, актуальной задачей является получение различных негормональных ростовых веществ и стимуляторов, которые облегчают переработку растениями гормонов, играющих важную роль в обеспечении нормального природного развития деревьев и саженцев, а также играет роль вспомогательных средств для нормального течения их деятельности.

Наши первые исследования по получению ростовых веществ были осуществлены в направлении синтеза нафтенатов природных и синтетических нефтяных кислот, комплексных соединений с этаноламинами, а также испытания полученных соединений на сельскохозяйственных растениях. Было уже известно наличие положительного действия нефти на развитие растений, причём основными носителями стимулирующего действия обладают кислородсодержащие соединения нефти, т.е. нефтяные кислоты [11]. Богатство бакинской нефти нафтеновыми кислотами создало благоприятные условия для проведения обширных исследований в этой области.

В направлении получения ростовых веществ на основе производных нафтенных кислот лабораторные и полевые испытания,

проводимые на сельскохозяйственных растениях, таких как пшеница, кукуруза и горох, дали положительные результаты. Благодаря применению синтезированных соединений, наблюдались полноценная всхожесть семян растений, интенсивное развитие растений с устойчивостью их к воздействиям окружающей среды, а также повышение урожайности. Многие соединения были рекомендованы к испытанию в сельском хозяйстве в качестве ростовых веществ [12-14]. Принимая во внимание возрастающую необходимость получения новых ростовых веществ, с целью, чтобы найти дополнительные источники для их синтеза, исследовательские работы продолжались в направлении синтеза и применения двухосновных карбоновых кислот и их производных.

Для исследования стимулирующей способности были синтезированы комплексные производные глутаровой кислоты с трис (2-гидроксиэтил) амином. Двухосновные карбоновые кислоты представляют собой большой интерес в направлении получения соединений, способных выступить в качестве ростовых агентов, благодаря их возможности обеспечить синтез соединений с несколькими функциональными группами, при этом также известно, что 2-гидроксиэтиламинами обладает высокой биологической активностью [15-17].

Реакцию глутаровой кислоты с триэтанол амином проводили следующим образом. При постоянном перемешивании в трехгорлой колбе раствора 6,6 г (0,05 моль) глутаровой кислоты в смеси 60 мл изопропилового спирта и 20 мл гексана было добавлено 14,9 г (0,1 моль) триэтанол амина. Перемешивание продолжали, повышая температуру смеси до 55 °С, образовавшееся кристаллическое вещество отделяли через фильтровальную бумагу, промывали гексаном и сушили в эксикаторе в течение 24 часов. Выход составил 87%. Глутарат трис (2-гидроксиэтил) аммония – кристаллическое вещество бело-желтого цвета с температурой плавления 79- 82 °С.

В слабощелочной среде при соотношении взятых компонентов 1:1 было синтезировано соединение гидроглутарат трис (2-гидроксиэтил) аммония. Его выход составил 89,5%. Это вещество представляет собой белый порошкообразный кристалл с температурой плавления 85-87 °С. ИК-спектры сняты на спектрометре ALPHA ИК-Фурье немецкой компании BRUKER в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹. На рис. 1 дан ИК-спектр гидроглутарата трис(2-гидроксиэтил)аммония.

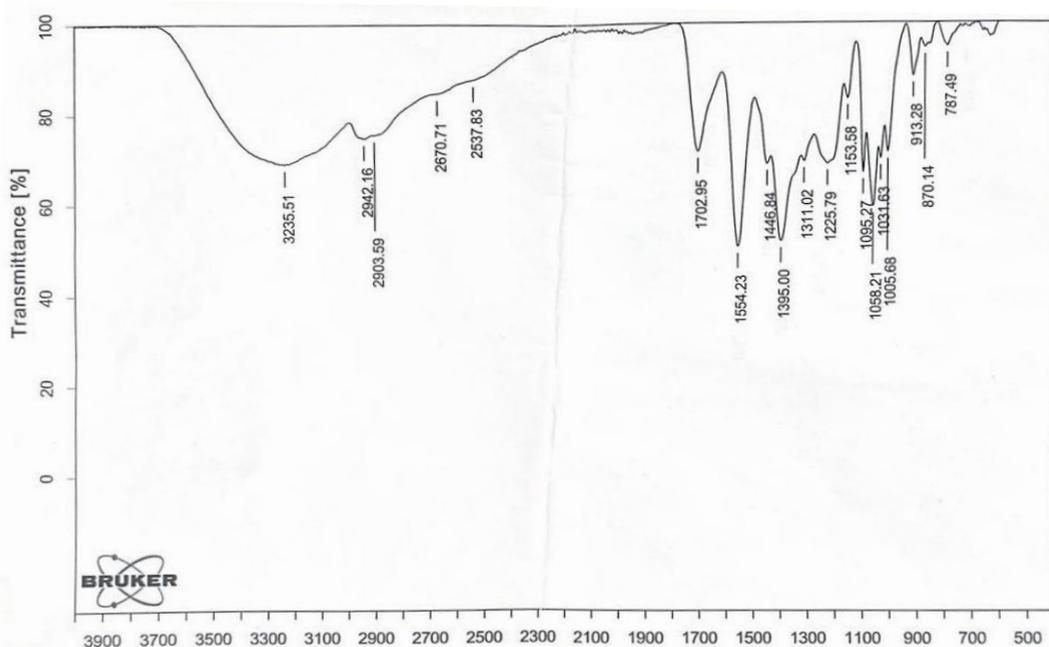


Рис.1. ИК-спектр гидроглутарата трис(2-гидроксиэтил)аммония

На ИК-спектре гидроглутарата трис(2-гидроксиэтил)аммония наблюдаются нижеперечисленные полосы поглощения: деформационное – 1446 см^{-1} и валентные – $2903, 2942\text{ см}^{-1}$ колебания С-Н связи в группах CH_2 и CH_3 ; валентные колебания $1005, 1031, 1058, 1095\text{ см}^{-1}$ С-О связи спирта; валентные колебания - 3225 см^{-1} О-Н связи спирта; валентное колебание – 1702 см^{-1} С=О связи кислоты; валентные колебания COO^- группы – $1395, 1554\text{ см}^{-1}$; полосы поглощения, свойственные группе NH^+ - $2537, 2670\text{ см}^{-1}$.

Анализ ИК-спектров и соответствие других физических показателей подтверждают структуру полученных соединений. Многочисленные испытания синтезированных комплексных соединений на семенах растений в лабораторных условиях показали, что они оказывают активное стимулирующее действие. В то же время установлено, что относительно более активное стимулирующее действие оказывает монозамещённая гидроконъюгация двухосновной глутаровой кислоты.

Учитывая вышеизложенное, для исследования влияния на развитие растений хлопчатника в полевых условиях был выбран гидроглутарат трис (2-гидроксиэтил) аммония. Объектом исследования был сорт хлопчатника Гянджа-2. Сорт хлопчатника Гянджа-2 относится к группе быстрорастущих сортов, вегетационный период его составляет 130 дней. Имеются 1-2 штуки моноподиальных ветвей. Потенциальная урожайность составляет 50-55 ц/га, масса полученного из одной коробочки хлопка-сырца – 6,6 г.

Получение максимального урожая с поля зависит от множества факторов. Соблюдение агротехнических правил, достаточное и своевременное внесение удобрений, орошение, оптимальная густота посадки очень важны для достижения высокой урожайности [18- 20]. Наблюдения показали, что в посадках, проводимых с соблюдением всех агротехнических правил и норм, неблагоприятные изменения климата в последнее время оказывает свое негативное влияние на развитие и урожайность сельскохозяйственных культур, в том числе и хлопчатника.

В ходе проведённого нами опыта по изучению влияния ростовых веществ на повышение устойчивости растений хлопчатника к воздействию окружающей среды семена хлопчатника высаживали, предварительно замачивая в течение 2-х суток в 10^{-4} процентном растворе гидроглутарата трис(2-гидроксиэтил)аммония, а в параллельном эксперименте, проводимом с целью контроля, - в воде.

Посадку проводили в конце апреля. Высота сорта Гянджа-2 обычно достигает 100-120 см. Наблюдения показали, что в начале июля высота хлопчатника на контрольном участке составляла 60-75 см, а на участке, где был применен стимулятор, этот показатель достигал 90-100 см. Как известно, во-первых, в 1-й месяц бурно развивается корневая часть хлопка, что, как следствие, влияет на процесс формирования растений в верхней части почвы. Образование мощной корневой части оказывает решающее влияние на развитие хлопчатника в вегетационный период.

Очевидное преимущество высоты хлопчатника в данной зоне действия стимулятора, по сравнению с контрольным вариантом, доказывает, что данное вещество оказало активное воздействие на корневую часть хлопчатника и обеспечила его сильное развитие, в результате чего способствовало вытягиванию в длину и вертикальному стоянию стеблевой части (рис. 2).



Рис.2. Внешний вид корня хлопчатника под воздействием стимулятора

Как видно по рисунку, наряду с главным корнем, прекрасно развиты также боковые и присосочные корни. Очевидная разница в

количестве коробочек наблюдалась и на хлопковом поле, засаженным путем предварительного замачивания в растворе гидроглутарата трис (2-гидроксиэтил) аммония. Если их количество на кустах контрольного участка составляло 18-37 штук, то на участке со стимулированными растениями этот показатель колебался в пределах 25-64. Следует отметить, что на контрольном участке раскрытие коробочек на 115-й день 130-го вегетационного периода составило 65%, а на обработанном участке этот показатель составил 89%. Масса хлопка-сырца в коробочках на контрольном участке составляла 4,2-6,2 г, а в районе применения стимулятора этот показатель составил 5,3-6,6 г. Расчеты показали, что при применении гидроглутарата трис(2-гидроксиэтил)аммония в качестве ростового вещества урожайность хлопка с гектара можно повысить на 3-5 ц.

Таким образом, в ходе исследовательских работ, проводимых в направлении получения ростовых веществ растений, способствующих устойчивости сельскохозяйственных культур к изменениям климата, были синтезированы комплексные соединения глутаровой кислоты с триэтаноламином, а лабораторные исследования показали наличие у них стимулирующего действия на растения. Наблюдения, проводимые за хлопчатником, посаженным в поле с использованием гидроглутарата трис(2-гидроксиэтил)аммония, показали, что в результате применения этого вещества произошли возрастания в количестве коробочек за счет интенсивного развития корневой и стеблевой систем, в проценте их раскрытия и в массе хлопка-сырца в коробочке, благодаря чему появилась возможность поднять урожайность хлопчатника на 3-5ц. Гидроглутарат трис(2-гидроксиэтил)аммония был рекомендован для использования в области хлопководства нашей республики.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Группа ООН по устойчивому развитию (ГООНУР), <https://unsdg.un.org>.
2. Резюме доклада группы экспертов высокого уровня, «Продовольственная безопасность и изменение климата», Рим, Италия, 15-20 октября 2012.
3. Nizami Seyidaliyev, Pambıqçılığın əsasları. Bakı, “Şərq - Qərb ” 2012, С. 324.
4. Утебергинова С.С. Влияние гормонов на рост и развитие растений. Саратовский Аграрный Университет имени Н.И. Вавилова 1[Электронный ресурс] URL: http://worldofschool.ru_
5. Kanno Y., Hanada A., Chiba Y., Ichikawa T., Nakazawa M., Matsui M., Koshihata T., Kamiya Y., Seo M. Identification of an abscisic acid transporter by functional screening using the receptor complex as a sensor //

Proceedings of the National Academy of Sciences. 2012. Vol. 109(24). pp. 9653-9658. DOI: 10.1073/pnas.120356710.

6. Магомедов К.Г., Ханиев М.Х., Ханиева И.М., Бозиев А.Л., Кишиев А.Ю. Урожайность и качество зерна гороха в зависимости от биопрепаратов и регуляторов роста в условиях предгорной зоны КБР// 2008, №5, С.27-29.

7. Ковалев В.М. Применение регуляторов роста растений для повышения устойчивости и продуктивности зерновых культур. М.; ВНИИТЭагропром, 1992, 48 с.

8. Wani S.H., Kumar V., Shriram V., Sah S.K. Phytohormones and their metabolic engineering for abiotic stress tolerance in crop plants . The Crop Journal, 2016, Vol. 4, №3, pp.162–176.

9. Verma V., Ravindran P., Kumar P.P. Plant hormone-mediated regulation of stress responses // BMC Plant Biol. 2016. Vol. 16. Article 86. DOI: 10.1186/s12870-016-0771-y.

10. Чумикина Л.В., Арабова Л.И., Колпакова В.В., Топунов А.Ф. Фитогормоны абиотического стресса. Химия растительного сырья 2021. №4. С. 5–30.

11. Кожамжарова Л.С., Барамысова Г.Т, Диембаев Б.Ж., Асарбасова Г., Унербекова А.А. Фиторегуляторы развития растений на основе природного и синтетического сырья Казахстана/http://www.rusnauka.com/6_PNI_2013/Biologia/4_129571.doc.htm

12. Аббасов В.М., Мамедов Дж.Ш., Набиев Ф.А., Набиева Н.Д. Влияние применения ростовых веществ на развитие сельского хозяйства Азербайджана. Научно-исследовательский журнал «Успехи современной науки и образования», №2, 2015 год, С.86-90.

13. Мамедов Дж.Ш., НабиевФ.А., Пиралиев А.Г., Набиева Н.Д., Асадова Р.А. Получение некоторых биологически активных стимуляторов на основе нефтяных продуктов и изучение их действия на развитие гороха. Сборник научных трудов Научно-исследовательского института земледелия посвящ.памяти академика Джалала Алиева, 2016 год, том XXVII, С.388-392.

14. Мамедов Дж.Ш., НабиевФ.А., Пиралиев А.Г., Набиева Н.Д., Асадова Р.А., Салманова Ч.К. Алканоламидные производные природных нефтяных кислот эффективные стимуляторы роста для кукурузы. Əkinçilik Elmi-Tədqiqat İnstitutunun Elmi əsərləri məcmuəsi, XXVIII cild, Bakı-2017. С. 312-315.

15. Кондратенко Ю. А. Триэтаноламмониевые соли карбоновых кислот: синтез, исследование и дизайн новых соединений / Ю.А. Кондратенко, Т.А. Кочина // Тезисы докладов симпозиума «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» (24-26 ноября 2015 г. Санкт-Петербург). – Спб, 2015. – С. 143-144.

16. Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Мирсков Р.Г. Протатраны – эффективные биостимуляторы для сельского хозяйства,

биотехнологии и микробиологии // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. №6. С. 713–729. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160601>

17. Адамович С.Н. Биологически активные протонные(2-гидроксиэтил)аммониевые ионные жидкости. Жидкий аспирин/С.Н.Адамович,Р.Г. Мирсков, А.Н.Мирскова, М.Г. Воронков // Изв. РАН. Сер. хим. – 2012. – № 6. – С. 1246-1247.

18. Сейидалиев Н.Я. Влияние норм удобрений режима орошения и густоты стояния растений на рост и развитие хлопчатника Журнал «Аграрная наука». № 7. Москва, 2010. С.14-17.

19. Турдалиев О. Влияние густоты стояния и схемы размещения растений на формирование ветвей хлопчатника. Материалы X конференции молодых ученых Узбекистана по сельскому хозяйству. Ташкент, 2003 г., С. 52-54.

20. JAIN S. et al. Effect of netrgen and plant density on nutrient utieization and yield of cotton Indian. S. Agron. 2003, p. 59-64.

REFERENCES

1. Gruppa OON po ustoychivomu razvitiyu(GOONUR), <https://unsdg.un.org>.

2. Rezyume doklada qruppi ekspertov visokogo urovnya, “Prodovolstvennaya bezopasnost i izmeneniya klimata”, Rim, Italiya, 15-20 oktyabrya 2012.

3. Nizami Seyidaliyev, Pambigchiligin esaslari. Baki, “Sherg-Gerb ” 2012, s. 324.

4. Uteberginova S.S. Vliyaniye gormonov na rost i razvitiye rasteniy. Saratovskiy Aqrarniy Universitet imeni N. I. Vavilova [Elektronniy resurs] URL: <http://worldofschool.ru>.

5. Kanno Y., Hanada A., Chiba Y., Ichikawa T., Nakazawa M., Matsui M., Koshiya T., Kamiya Y., Seo M. Identification of an abscisic acid transporter by functional screening using the receptor complex as a sensor // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2012. Vol. 109(24). Pp. 9653–9658. DOI: 10.1073/pnas.1203567110.

6. Magomedov K.G., Khaniyev M.Kh., Khaniyeva I.M., Boziyev A.L., Kishiyev A.Y.Urojaynost i kachestvo zerna gorokha v zavisimosti ot biopreparatov i regulyatorov rosta v usloviyakh predgornoy zoni KBR// 2008, №5, s-29.

7. Kovalyov V.M.Pimneniye regulyatorov rosta rasteniy dlya povisheniya ustoychivosti i produktivnosti zernovikh kultur /M.;VNIIT EAgroprom, 1992, 48 s.

8. Wani S.H., Kumar V., Shriram V., Sah S.K. Phytohormones and their metabolic engineering for abiotic stress tolerance in crop plants . The Crop Journal, 2016, Vol. 4, №3, pp.162–176.

9. Verma V., Ravindran P., Kumar P.P. Plant hormone-mediated regulation of stress responses // *BMC Plant Biol.* 2016. Vol. 16. Article 86. DOI: 10.1186/s12870-016-0771-y.

10. Chumikina L.V., Arabova L.I., Kolpakova V.V., Topunov A.F. Fitogormoni i abioticheskiye stressi. *Khimiya rastitelnogo sirya* 2021. №4. s. 5–30.

11. Kojamjarova L.S., Baramisova G.T., Diyembayev B.J., G.Asarbasova, Unerbekova A.A. Fitoregulyatori razvitiya rasteniy na osnove prirodnogo i sinteticheskogo sirya Kazakhstana/ http://www.rusnauka.com/6_PNI_2013/Biologia/4_129571.doc.htm

12. Abbasov V.M., Mamedov J. Sh., Nabiyeu F.A., Nabiyeua N.D. Vliyaniye primeneniya rostovikh veshstv na razvitiye selskogo xozyaystva Azerbajjana. *Nauchno-issledovatel'skiy jurnal "Uspekhi sovremennoy nauki i obrazovaniya"* №2, 2015 god, str.86-90.

13. Mamedov J. Sh., Nabiyeu F.A., Piraliyeu A.G., Nabiyeua N.D., Asadova R.A. Polucheniye nekotorykh biologicheskikh aktivnykh stimulyatorov na osnove neftyanykh produktov i izucheniye ikh deystviya na razvitiye gorokha. *Sbornik nauchnykh trudov Nauchno-Issledovatel'skogo Instituta Zemledeliya. Posvyash.pamyati Jalala Aliyeva, 2016 god, XXVII tom, str.388-392.*

14. Mamedov J.Sh., Nabiyeu F.A., Piraliyeu A.G., Nabiyeua N.D., Asadova R.A., Ch.K.Salmanova. Alkanolamidniye proizvodniye prirodnikh neftyanykh kislot effektivniye stimulyatori rosta dlya kukuruza. *Ekinchilik Elmi-Tedgigat Institutunun Elmi eserleri mejmuesi, XXVIII jild, Baki. 2017. s. 312-315.*

15. Kondratenko Y.A. Trietanolammoniyeviye soli karbonovikh kislot: sintez, issledovaniye i dizayn novikh soyedineniy /Y. A. Kondratenko, T. A. Kochina // *Tezisi dokladov simpoziuma "Khimiya dlya biologii, meditsini, ekologii i selskogo xozyaystva (24-26 noyabrya 2015 g. Sankt-peterburg).* – Spb, 2015. – s. 143-144.

16. Mirskova A.N., Adamovich S.H., Mirskov R.G. Protatrani – effektivniye biostimulyatori dlya selskogo xozyaystva, biotekhnologii i mikrobiologii // *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya.* 2016. T.24. №6. S.713-729. <https://doi.org/10.15372/KhUR20160601>.

17. Adamovich S.N. Biologicheskikh aktivnyye protonniye(2-gidroksietil)ammoniyeviye ionniye jidkosti. *Jidkiy aspirin/S.N.Adamovich, R.G. Mirskov, A.N.Mirskova, M.G. Voronkov // Izv. RAN. Ser. khim. – 2012. – No 6. – S. 1246-1247.*

18. Seyidaliyev N.Y. Vliyaniye norm udobreniy, rejima orosheniya i gustoti, stoyaniya rasteniy na rost i razvitiye khlopchatnika. *Jurnal "Aqrarnaya nauka"* № 7. Moskva 2010. S.14-17.

19. Turdaliyev O. Vliyaniye gustoti, stoyaniya i skhemi razmesheniya rasteniy na formirovaniye vetvey khlopchatnika. *Materiali X konferentsii molodikh uchonykh Uzbekistana po selskokhozyaystvu. Tashkent, 2003 g, S.52-54.*

20. JAIN S. et al. Effect of nitrogen and plant density on nutrient utilization and yield of cotton Indian. S. Agron. 2003, pp. 59-64.

Информация об авторах

Дж.Ш. Мамедов – профессор, доктор аграрных наук;

Ф.А. Набиев – доктор философии по химии, доцент;

С.Ф. Ахмедбекова – доктор философии по химии и катализу.

Information about authors

J. Sh. Mammadov – professor, doctor of agricultural sciences;

F. A. Nabiyeu – ph.d.in chemistry, associate professor;

S.F.Ahmadbayova – ph.d.in chemistry and catalysis, associate professor.

Статья поступила в редакцию 02.03.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 02.03.2024; accepted for publication 26.05.2024.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЗОМЕТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ**

*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,
elbeibabaev@yahoo.de*

Аннотация. Азометиновые соединения являются продуктами конденсации ароматических или алифатических альдегидов с аминами и их функционально-замещенными производными. Они содержат в своем составе иминовую группу и обладают рядом специфических свойств, среди которых особо следует выделить их высокую биологическую активность, применение в качестве лигандов для построения каталитических комплексов различных химических процессов, а также целый ряд других свойств. В представленной работе нами рассмотрены антикоррозионные свойства азометиновых соединений в отношении металлов и их сплавов в различных агрессивных средах. Кроме того, в работе показаны результаты собственных исследований авторов статьи.

Ключевые слова: азометины, основания Шиффа, ингибиторы коррозии, хемосорбция, физисорбция, изотерма Ленгмюра

Для цитирования: Мамедова П.Ш., Мехдиева Л.А., Бабаев Э.Р. Использование азометиновых соединений в качестве ингибиторов коррозии // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М.Акумуллы. Серия: Естественные науки. 2024. №2. С. 99-109.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

**USE OF AZOMETHINE COMPOUNDS
AS CORROSION INHIBITORS**

Parvin Sh. Mammadova¹, Lala A. Mehdiyeva², Elbey R. Babayev²

Abstract. Azomethine compounds are condensation products of aromatic or aliphatic aldehydes with amines and their functionally substituted derivatives. They contain an imine group in their composition and have a number of specific properties, among which one should especially highlight their high biological activity, their use as ligands for the construction of catalytic complexes of various chemical processes, as well as a number of other properties. In the presented work, we have considered the anticorrosion properties of azomethine compounds in relation to metals and their alloys in various aggressive environments. In addition, the paper shows the results of the authors' own research.

Keywords: azomethines, Schiff bases, corrosion inhibitors, chemisorption, physisorption, Langmuir isotherm

For citing: Mammadova P.Sh., Mehdiyeva L.A., Babayev E.R. Use of azomethine compounds as corrosion inhibitors // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmully. Series: Natural Sciences. 2024. №2. pp. 99-109.

Азометины, или основания Шиффа обладают широким спектром областей применения, в частности они применяются в качестве красителей, катализаторов, биологически активных соединений и других областях [1]. Азометины обладают большим потенциалом в синтетической органической химии из-за их уникальной структурной особенности.

Эти соединения содержат азометиновую группу, которая является основной по своей природе из-за наличия неподеленной пары электронов у атома азота и электронодонорной природы двойной связи. Следовательно, эти соединения как лиганды участвуют в образовании металлокомплексов. Наличие неподеленной пары электронов у атома азота и связанная с этим гибридизация объясняют физические, химические и спектральные свойства азотсодержащих фрагментов. В случае (sp^2)-гибридизации (тригональная структура) неподеленная пара электронов занимает либо симметричную негибридизованную $2p$ -орбиталь, перпендикулярную плоскости тригональных гибридов, либо симметричную гибридную орбиталь, ось которой лежит в плоскости, оставляя позади только π -электроны на негибридизованной $2p$ -орбитали. Очень похожий тип гибридизации испытывает атом азота в азометиновой группе. Традиционные фосфиновые комплексы никеля, палладия и платины, особенно палладия, сыграли чрезвычайно важную роль в развитии гомогенного катализа. Комплексы оснований Шиффа в качестве катализаторов были изучены для различных органических превращений, таких как

окисление, эпоксирирование, восстановление, реакции сочетания, реакции полимеризации, гидроформилирование и многие другие [2,3].

В работе [4] дан обзор применения хелатов оснований Шиффа в количественном анализе и подготовке проб для химического анализа. Обсуждается стабильность хелатов оснований Шиффа. Также было перечислено и обсуждено использование оснований Шиффа в качестве аналитических химических реагентов и/или реагентов для разделения.

Из-за их важности в различных междисциплинарных областях исследований лиганды основания Шиффа сыграли значительную роль в эволюции современной координационной химии [5]. Этот широкий обзор охватывает все аспекты и свойства комплексов на базе оснований Шиффа. Авторы работы сосредоточили внимание на достижениях, которые были разработаны с 2015 года, с особым вниманием к последним разработкам.

Основания Шиффа активны в отношении широкого круга организмов, поскольку они играют важную роль в живых организмах, например, в декарбоксилировании, трансаминировании и расщеплении связей С-С [6]. Декарбоксилирование и трансаминирование играют важную роль в биосинтезе гормонов, нейротрансмиттеров и пигментов. Химия макромолекул на основе полимеров, включая основания Шиффа, привлекает значительное внимание как одна из перспективных альтернатив иммобилизации биополимерных биосенсоров в различных областях промышленности.

Сообщается [7], что основания Шиффа и их комплексы обладают широким спектром биологического действия. В данном обзоре собраны примеры наиболее перспективных прикладных оснований Шиффа и их комплексов в различных областях.

В обзоре [8] представлены результаты биологических и небологических применений комплексов переходных металлов, содержащих основания Шиффа в качестве лигандов. Показано, что исследования комплексов переходных металлов на основании Шиффа представляют интерес из-за широкого спектра применений в медицинской химии и их каталитических, фотолюминесцентных и нелинейных оптических свойств. В этом исследовании также освещаются новые достижения оснований Шиффа, имеющих различные наборы доноров, состоящие из различных комбинаций донорных атомов N, O, S или P, а также их комплексов с металлами.

В этой статье нами исследованы антикоррозионные свойства оснований Шиффа (азометиновых производных). Так, в работе [9] показаны антикоррозионные свойства двух оснований Шиффа, синтезированных на основе азола и показана возможность их применения в качестве ингибиторов коррозии стали марки МС в среде HCl.

Три основания Шиффа на основе цистеина, а именно 3-меркапто-2-((4-метоксибензиден)амино)пропановая кислота (CSB-

1), 2-((4-гидрокси-3-метоксибензилиден)амино)-3-меркаптопропановая кислота (CSB-2) и 3-меркапто-2-(((E)-3-фенилаллилиден)амино)пропановая кислота (CSB-3) были синтезированы, и их свойства ингибирования коррозии на мягкой стали в 1 М растворе HCl оценивались с использованием потери веса, электрохимического исследования и квантово-химических расчетов [10]. Результаты показали, что CSB-3 является лучшим среди трех изученных ингибиторов и показал эффективность 97,3% при концентрации 200 ppm. Было обнаружено, что адсорбция ингибиторов является как физисорбцией, так и хемосорбцией и следует изотерме адсорбции Ленгмюра. Исследования СЭМ и АСМ также подтвердили образование защитных пленок ингибиторов на поверхности мягкой стали. Показано, что эти соединения проявляют себя преимущественно как катодные ингибиторы. Исследование EIS показало, что они ингибируют коррозию за счет увеличения сопротивления переносу заряда между границами раздела металл-раствор. Параметры квантово-химического расчета, такие как E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE , общую жесткость и мягкость, электроотрицательность и долю переноса электронов (ΔN) рассчитывали с использованием метода DFT, чтобы связать электронные свойства с адсорбционным поведением изученных оснований Шиффа.

Ингибирующее действие азо-азометиновых соединений и их комплексов с медью было исследовано для оценки их эффективности в качестве ингибиторов коррозии меди в 1,0 М растворах хлорида (NaCl) в различных условиях с использованием потери массы, электрохимических измерений и анализов растворов [11]. Полученные результаты свидетельствовали о значительном снижении скорости коррозии в присутствии 20 ммоль/л исследуемого соединения при комнатной температуре. Для изучения природы твердых продуктов, образующихся в условиях свободной коррозии или с добавкой, морфологию поверхности в конце иммерсионных испытаний исследовали с помощью ИК- спектроскопии. Поверхностная пленка была идентифицирована как комплекс Cu(II), полностью покрывающий поверхность металла и проявляющий сильное ингибирование коррозии.

В работе [12] осуществлен синтез и характеристика нового лиганда основания Шиффа, который, как ожидается, будет обладать лигирующими и ингибирующими коррозию свойствами. Органический лиганд был синтезирован конденсацией *n*-хлорбензальдегида и 1,3-диаминопропана в этаноле [мольное соотношение 2:1] и его химическая структура исследована различными физическими и спектроскопическими методами (элементный анализ, FTIR, электронные спектры поглощения и спектры ЯМР 1H). Была применена группа измерений с использованием программы DMOL3 в

пакете *material studio*, которая создана для общепризнанной широкомасштабной теории функции плотности [DFT]. Молекулярное моделирование и общая плотность с использованием метода DFT для соединения были определены и приведены.

Сообщается [13], что сильные кислоты, используемые в промышленности для очистки, удаления накипи и т. д., могут серьезно повредить металлические конструкции, поэтому для уменьшения или устранения этих проблем требуются ингибиторы коррозии. Поскольку многие обычные соединения, используемые для этой цели, могут создавать проблемы для окружающей среды и здоровья человека, недавно были исследованы экологически безопасные соединения, такие как основания Шиффа. Синтез трех новых оснований Шиффа (SB) был подтвержден с помощью инфракрасной спектроскопии (FTIR) и ядерного магнитного резонанса (^1H -ЯМР). Измерения потери массы проводили в 1 М HCl при 303-333К. Кроме того, комбинация этих соединений с поверхностно-активным веществом повысила эффективность, достигнув 93%. Оптическая и сканирующая электронная микроскопия подтвердили уменьшение шероховатости и глубины ямок в образцах из углеродистой стали. Расчеты по теории функционала плотности для нейтральных форм ПС показали, что геометрические и энергетические параметры подобны для трех исследованных ПС. Геометрические результаты показали более плоские структуры протонированных частиц, улучшающие химические и физические взаимодействия между ароматическими кольцами и атомами металлов.

Способность двух производных триазола оснований Шиффа, а именно 4-[(фуран-2-илметилен)амино]-5-метил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола [FAMTT] и 4-[(4-хлорбензилиден)амино]-5-метил-4Н-1,2,4-триазол-3-тиола [SAMTT], ингибировать коррозию мартенситно-старееющей стали смесью 2:1 HCl и H₂SO₄ был оценено в работе [14]. Использовали температурный диапазон 30-45 °С и диапазон концентраций ингибитора 5-25 ppm для FAMTT и 5-50 ppm для SAMTT. Увеличение концентрации ингибитора и температуры приводило к увеличению эффективности ингибирования обоих ингибиторов. Эффективность ингибирования FAMTT была значительно выше, чем у SAMTT в исследованиях потери веса: максимум 94,4% наблюдался при 25 ppm для FAMTT и максимум 82,4% при 50 ppm для SAMTT. Однако в электрохимических исследованиях, хотя FAMTT показал лучшие результаты, чем SAMTT, различия в их эффективности были несколько меньше, чем наблюдаемые в методе потери веса. В поляризационных исследованиях FAMTT показал максимальную эффективность 96,2% при 25 ppm и 45 °С, в то время как SAMTT показал максимум 90,8% при 50 ppm и 45 °С, а в исследованиях электрохимического импеданса (EIS) максимальная эффективность составила 97,4% при 25 ppm и

45 °С для FАМТТ и 96. 5% при 50 ppm и 45 °С для САМТТ. Ингибирующие свойства обоих были подтверждены кинетическим и термодинамическим анализами. Оба проявляли ингибирующее действие смешанного типа. Расчеты по теории функционала плотности (DFT) были выполнены для предсказания свойства ингибирования и корреляции молекулярной структуры со свойством ингибирования коррозии. Было хорошее согласие между экспериментальными наблюдениями и теоретическим предсказанием, что FАМТТ имеет более высокий ингибирующий потенциал, чем САМТТ.

Два новых основания Шиффа, (*E*)-N-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)лизин (1) и (*E*)-N-(4-гидрокси-3-метоксибензилиден)аргинин (2) были синтезированы с использованием природных продуктов аминокислоты и ванилина, и оценены их ингибирующее действие на коррозию низкоуглеродистой стали в 0,5 моль/л растворе HCl [15]. Кроме того, квантово-химические расчеты и моделирование молекулярной динамики использовались для теоретического исследования внутренней связи между ингибирующей эффективностью и молекулярной структурой. Результаты ЭИС показывают, что поляризационное сопротивление мягкой стали увеличивается с 6,592 Ом·см² до 36,46 Ом·см² и 74,78 Ом·см² в присутствии 1 и 2, соответственно. Кривые Тафеля показывают, что оба соединения действуют как хорошие ингибиторы коррозии железа в соляной кислоте, и что 2 имеет лучшие характеристики, чем 1. Анализ XPS подтверждает адсорбцию молекул ингибитора на поверхности железа путем образования комплекса ингибитор-Fe, что хорошо соответствует модели Ленгмюра.

Ингибирующие свойства некоторых оснований Шиффа также было рассмотрено в работах [16-20], в которых показана перспектива применения этих соединений в качестве ингибитора коррозии стали в кислых средах. Эффективность ингибирования коррозии двух синтезированных лигандов оснований Шиффа; (*E*)-2-((2-метоксибензилиден)амино)фенол **L1** и (*E*)-2-((4-метоксибензилиден)амино)фенол **L2** определяли путем измерения потери массы в 0,1 М растворе соляной кислоты (HCl) [21]. Теория функционала плотности (DFT) и моделирование молекулярной динамики (MD) применялись для теоретического объяснения внутренних свойств ингибиторов и механизма адсорбции при исследовании коррозии. Сравнивали результаты ингибирования при различных концентрациях и температурах. Эффективность ингибирования коррозии **L1** и **L2** при оптимальной концентрации 10×10^{-4} М составляли 75% и 76%. Модель изотермы Ленгмюра аппроксимирует данные, полученные в результате эксперимента, со значением коэффициента корреляции (R^2), близким к единице. Механизм адсорбции ингибитора на поверхности

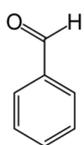
металлического Fe происходит посредством хемосорбции, определяемой по свободной энергии Гиббса (ΔG_{ads}). Сканирующая электронная микроскопия показала умеренную деградацию на поверхности низкоуглеродистой стали, погруженной в **L1** и **L2** раствор ингибированной кислоты, что может быть связано с поверхностным покрытием. Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия показала элементный состав поверхности металла и наличие пика хлора, исходящего из среды HCl. Расчеты DFT показали, что гибридный функционал B3LYP работает лучше, чем метафункционал M06-2X, при оценке энергии синтезированных оснований Шиффа для ингибирования коррозии, как видно из более низких значений ΔE , равных 3,86 эВ и 3,81 эВ для **L1** и **L2**. МД-моделирование показало, что ориентация ингибиторов на поверхности металла приводит к образованию координационной связи и что энергия взаимодействия **L2** составляет -746,84 кДж/моль по сравнению с -743,74 кДж/моль для **L1**. Результаты DFT и MD согласуются с наблюдаемой тенденцией экспериментальных данных. Четыре основания Шиффа, а именно 4-((тиофен-2-ил)метиленамино)фенилсульфонамид (I), N,N'-бис((тиофен-2-ил)метиленамино)бензол-1,2-диамин (II), (2E)-2-((5-((E)-(2-гидроксифенилимино)метил)тиофен-2-ил)метиленамино)фенол (III) и 2-(5- синтезирован метокси-2-гидроксибензилиденамино)фенол(IV) исследованы в работе [22]. Химическая структура продуктов была подтверждена методами FT-IR, ^1H ЯМР, UV-Vis, масс-спектрального и элементного анализа. Ингибирование коррозии оснований Шиффа оценивали с использованием методов потери веса и квантово-химических методов в растворе 0,1 М HCl для мягкой стали. Основания Шиффа показали хорошее ингибирующее действие против коррозии мягкой стали в исследуемой среде. Для дальнейшего подтверждения результата, значения эффективности ингибирования, полученные из измерений потери веса, коррелировали с теоретическими значениями, полученными с помощью расчетов DFT. Результаты хорошо согласуются с порядком эффективности ингибирования оснований Шиффа, полученным из экспериментальных результатов.

Исследовано влияние ингибирующего эффекта некоторых оснований Шиффа, а именно. N,N'-бис(2-гидроксибензилиден)-1,3-диаминобензола (SB1), N,N'-бис(4-бромбензилиден)-1,3-диаминобензола (SB2) и N,N'-бис(2-гидрокси-5-бромбензилиден)-1,3-диаминобензола (SB3) для алюминиевого сплава в 0,5 М HCl кислоте [23]. Измерения приборов и экспериментальные результаты показали, что эти основания Шиффа SB1, SB2 и SB3 эффективно ингибируют коррозию алюминиевого сплава в среде 0,5 М HCl, и было обнаружено, что они имеют почти аналогичный характер ингибирования коррозии. Установлено, что адсорбция оснований

Шиффа подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. Исследование СЭМ показало, что эти соединения защищают металл от коррозии путем адсорбции на его поверхности с образованием защитного слоя. Эффективность ингибирования сильно зависит от типа функциональных групп, замещающих бензольное кольцо.

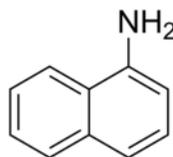
Два основания Шиффа, а именно 3-(фенилимино)индолин-2-он (PI) и 3,3-(1,4-фениленбис(азан-1-ил-1-илиден))дииндолин-2-он (PDI), были успешно синтезированы в результате реакции конденсации с выходами 72% и 84% соответственно [24]. Лиганды были охарактеризованы с помощью физических и спектроскопических методов, а именно температуры плавления, элементного анализа (С, Н, N), ^1H и ^{13}C ЯМР и ИК-анализа. Ингибирующее коррозию свойство оснований Шиффа на мягкой стали в 1 М растворе HCl исследовали с помощью измерений потери веса, спектроскопии электрохимического импеданса (EIS) и сопротивления линейной поляризации (LPR). Концентрации оснований Шиффа варьировали от 1×10^{-3} М до 1×10^{-5} М. Эффективность ингибирования, полученная с помощью всех используемых методов, хорошо согласовывалась, когда процент эффективности ингибирования увеличивался с концентрацией. Результаты показали, что PDI был лучшим ингибитором с эффективностью ингибирования 84% при концентрации добавки 1×10^{-3} М. Вероятно, это связано с влиянием его большего молекулярного размера, большего числа гетероатомов и большего π -электронного облака системы сопряженных двойных связей.

В работах [25, 26] также показаны антикоррозионные свойства ряда оснований Шиффа и показана возможность их применения в качестве ингибиторов коррозии. Результаты многочисленных вышеприведенных исследований показывают, что азометиновые соединения обладают хорошими антикоррозионными свойствами и находят широкое применение в практике защиты металлов и их сплавов от коррозии. В этой связи продолжение исследований в области синтеза и применения новых оснований Шиффа в качестве ингибиторов коррозии представляет несомненный практический и теоретический интерес. В наших исследованиях были синтезированы основания Шиффа на основе:



бензальдегид

и



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. Полеченное соединение предложено для использования в качестве ингибитора коррозии стали.

REFERENCES

1. Bedi P., Alanazi A., Bose R., Pramanik T. Recent Development of Synthetic Strategies Towards the Synthesis of Azomethine Analogues: A Brief Review // *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 2023. Vol. 12. N 4. pp. 350-375.
2. Zoubi W., Young K. Schiff base complexes and their versatile applications as catalysts in oxidation of organic compounds: Part I // *Applied Organometallic Chemistry*. 2017. Vol. 31. N 3. pp. 3574-3592.
3. Shariff S., Sarayu S., Ramaknaha D. Schiff Base Complexes for Catalytic Application // Chapter in Book *Schiff Base in Organic, Inorganic and Physical Chemistry*. 2022. 354 p.
4. Bader N.R. Applications of Schiff bases chelates in quantitative analysis – a review // *Rasayan J. Chem*. 2010. Vol. 3. N 4. pp. 660-670.
5. Soroceanu A., Bargan A. Advanced and Biomedical Applications of Schiff-Base Ligands and Their Metal Complexes: A Review // *Catalysts*. 2022. Vol. 12. N 10. pp. 1436-1457.
6. Sari N. The importance and applications of Schiff bases // *Journal of Biotechnology and Biomaterials*. 2023. N 1. pp. 1-17.
7. Abu-Dief A., Mohamed I. A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff bases // *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*. 2015. Vol. 4. N 2. pp. 119-133.
8. Kanwal A., Parveen B., Ashraf R., Haider N. A review on synthesis and applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes // *Journal of Coordination Chemistry*. 2022. Vol. 75. N 19-24. pp. 2533-2556.
9. Khanmohammadi H., Gikani Z., Hassannejad H. Azomethine-Based Nitrogen and Sulfur Containing Inhibitors: Inhibitive Effect on Mild Steel Corrosion, Electrochemical, SEM and AFM Studies // *Papers of Adak University*. 2023. N 2. pp. 1-36.
10. Gupta N., Quraishi M., Verma Ch., Mukherjee A. Green Schiff's bases as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution: experimental and theoretical approach // *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. N 104. pp. 102076-102087.
11. Shokry N., El-Wekeal A., Issa R. Influence of Some Azo—Azomethine Compounds and Their Complexes on the Corrosion Inhibition of Copper in Chloride Media // *Adsorption Science and Technology*. 2005. Vol. 23. N 8. pp. 643-654.
12. Moustafa M., Ali A., El-Etre A., Ibrahim H. Synthesis and Corrosion Inhibition Application of some New Schiff Bases Based on 1,3-diaminopropane. 2019. Vol. 4. N 2. pp. 161-187.

13. Furtado L., Leoni G., Nascimento R., Santos P. Experimental and Theoretical Studies of Tailor-made Schiff Bases as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in HCl // *Mater. Res.* 2023. N 2. pp. 1-14.
14. Mary R., Nazareth R., Suchetan P., Potla K. Schiff Bases Derived from Triazoles as Corrosion Inhibitors for Maraging Steel in Acid Mixtures: Experimental and Theoretical Studies // *Polycyclic Aromatic Compounds.* 2023. Vol. 43. N 3. pp. 2788-2809.
15. Zhang K., Yang W., Xu B., Xiaoshuang Y. Green Synthesis of Novel Schiff Bases as Eco-friendly Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid // *ChemistrySelect.* 2018. Vol. 3. N 44. pp. 12486-12494.
16. Abdel Hameed R. Schiff Bases as Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy in Hydrochloric Acid Medium // *Tenside Surfactants Detergents.* 2019. Vol. 56. N 3. pp. 209-215.
17. Gupta K., Verma Ch., Quraishi M., Mukherjee A. Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies // *Journal of Molecular Liquids.* 2016. Vol. 215. pp. 47-57.
18. Upadhyay R., Mathur S. Effect of Schiff's Bases as Corrosion Inhibitors on Mild Steel in Sulphuric Acid // *E-Journal of Chemistry.* 2007. Vol. 4. N 3. pp. 1-7.
19. Rachael M., Nazareth R., Adimule S., Potla K. Investigation of Corrosion Inhibition Property of Triazole-Based Schiff Bases on Maraging Steel in Acid Mixtures // *Journal of Failure Analysis and Prevention.* 2021. Vol. 21. pp. 547-562.
20. Nazir U., Akhter Z., Janjua N., Asqhar M. Biferrocenyl Schiff bases as efficient corrosion inhibitors for an aluminium alloy in HCl solution: a combined experimental and theoretical study // *RSC Advances.* 2020. Vol. 10. N 13. pp. 7588-7599.
21. Ibeji C., Akintayo D., Oluwasola H., Akintemi E. Synthesis, experimental and computational studies on the anti-corrosion performance of substituted Schiff bases of 2-methoxybenzaldehyde for mild steel in HCl medium // *Scientific Reports.* 2023. Vol. 13. pp. 3265-3271.
22. Zemedu Y., Demissie E. Experimental and theoretical studies on the inhibition of corrosion of mild steel by some Schiff bases in 0.1M HCl solution // *Der Pharmacia Lettre.* 2016. Vol. 8. N 10, pp. 102-112.
23. Muniandy T., Afidah R., Hasnah O., Mohd Shah A. Investigation of Some Schiff Bases as Corrosion Inhibitors for Aluminium Alloy in 0.5 M Hydrochloric Acid Solutions // *Surface Review and Letters.* 2011. Vol. 18. N 3-4. pp. 127-133.
24. Ghani A., Bahron H., Harun Kh., Kassim K. Schiff bases derived from isatin as mild steel corrosion inhibitors in 1 M HCl // *Malaysian Journal of Analytical Sciences.* 2014. Vol. 18. N 3. pp. 507-513.
25. Olasunkanmi O., Idris A., Adewole A., Wahab O. Adsorption and Corrosion Inhibition Potentials of Salicylaldehyde-based Schiff Bases of Semicarbazide and p-Toluidine on Mild Steel in Acidic Medium: Experimental

and Computational Studies // Surfaces and Interfaces. 2020. Vol. 21. pp. 100782-100795.

26. A;-Amiery A., Salman T., Alazawi Kh., Shaker L. Quantum chemical elucidation on corrosion inhibition efficiency of Schiff base: DFT investigations supported by weight loss and SEM techniques // International Journal of Low-Carbon Technologies. 2020. Vol. 15, N. 2. pp. 202-209.

Информация об авторах

Л.А. Мехдиева – докторант лаборатории «Смазочно-охлаждающие композиции»;

П.Ш. Мамедова – доктор химических наук, заведующий лабораторией «Смазочно-охлаждающие композиции»;

Э.Р. Бабаев – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории «Защитные органические соединения».

Information about authors

L.A. Mehdiyeva – doctoral student of the laboratory "Lubricant-cooling compositions";

P.Sh. Mammadova – doctor of chemistry, head of laboratory "Lubricant-cooling compositions";

E.R. Babayev – candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic compounds".

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 08.04.2024; accepted for publication 26.05.2024.

**ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И
МОРФОЛОГИЧЕСКАЯ ИЗМЕНЧИВОСТЬ XANTHIUM
STRUMARIUM L.**

Тагир Талгатович Абзильдин¹, Светлана Айратовна Гареева²
^{1,2} Башкирский государственный педагогический университет
им. М. Акмуллы, Уфа, Россия
¹karos0201@mail.ru,
²gareeva.s.a@bspu.ru

Аннотация. В настоящей статье мы приводим некоторые результаты изучения морфологической изменчивости Дурнишника обыкновенного (*Xanthium strumarium* L.). *Xanthium strumarium* L. проявляет себя как эксплерент r-стратег, способный выживать в условиях высокой рекреационной и антропогенной нагрузки. Признаки «длина флоральной зоны», «длина корня» и «число плодов» являются определяющими проявления защитной тактики вида.

Ключевые слова: *Xanthium strumarium* L., морфологическая изменчивость, r-стратегии

Для цитирования: Абзильдин Т.Т., Гареева С.А. Эколого-биологические особенности и морфологическая изменчивость *Xanthium strumarium* L. // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 110-118.

BIOLOGICAL SCIENCES

Original article

**ECOLOGICAL AND BIOLOGICAL FEATURES AND
MORPHOLOGICAL
VARIABILITY OF XANTHIUM STRUMARIUM L.**

Tagir T. Abzgildin, Svetlana A. Gareeva²
^{1,2} M. Akmullah Bashkir State Pedagogical University, Ufa, Russia
¹karos0201@mail.ru,
²gareeva.s.a@bspu.ru

Abstract. This paper presents some results of the study of morphological variability of the *Xanthium strumarium*. *Xanthium strumarium* L. shows itself as an explerent r-strategist, able to survive under conditions of high recreational and anthropogenic load. The traits “length of

floral zone”, “root length” and “number of fruits” are determinants of the manifestation of protective tactics of the species.

Keywords: *Xanthium strumarium* L., morphological variability, r-strategies

For citing: Abzgildin T.T., Gareeva S.A. Ecological and biological features and manifestations of life strategy *Leonurus quinquelobatus* Gilib // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No . pp. 110-118.

X. strumarium терпим к разным типам почв, от влажной глины до сухого песка. Однако оптимальными для него являются компактные песчаные почвы, которые слегка увлажнены и содержат небольшое количество органических веществ [1]. *X. strumarium* встречается на пустырях, вдоль обочин дорог, железнодорожных насыпей, водотоков, пляжей и прибрежных дюн, по краям полей и на возделываемых полях. Он предпочитает открытые сообщества и исчезает, если его затеняют или теснят [1, 2]. Он не цветет и не плодоносит в полной тени [2]. В рудеральных и сельскохозяйственных местообитаниях *X. strumarium* встречается вместе с однолетними, двулетними или недолговечными многолетними сорняками; на пляжах и в поймах рек его спутниками являются пляжные и дюнные виды [1].

Целью работы было исследование эколого-биологических особенностей морфологической изменчивости Дурнишника обыкновенного.

В июле 2023 г. было исследовано 5 выборок растений среднегенеративного состояния: 4 выборки на территории г. Уфа и 1 выборка на территории д. Боголюбовка Бижбулякского района. Каждая выборка включала по 30 растений, у каждого из которых были измерены длина корня, высота растения, длина флоральной зоны, число междоузлий, число боковых побегов, длина черешка, длина и ширина листовой пластинки срединной формации. Также были вычислены интенсивность опада (число междоузлий с опавшими листьями/общее число междоузлий) и относительные размеры подземных органов (длина корня/высота растения).

Методика изучения структуры морфологической изменчивости. Структура морфологической изменчивости системы представлена в двумерной системе координат, где горизонтальная ось отражает согласованную изменчивость, а вертикальная – общую изменчивость [3]. Все признаки распределяются равномерно по четырём областям (Рис. 1).

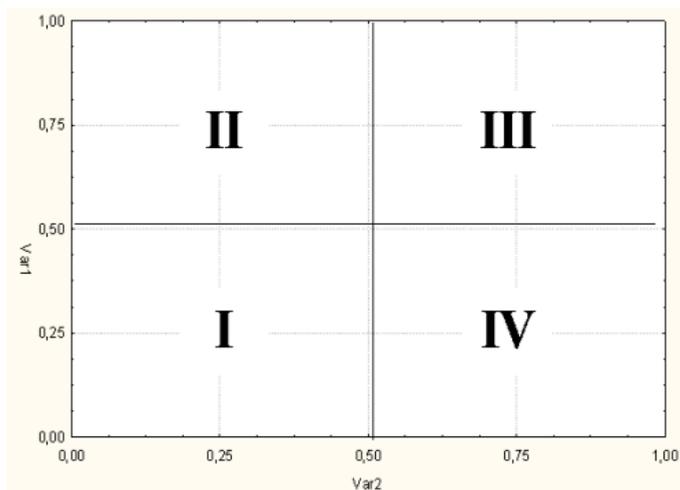


Рис. 1. Индикаторные области структуры морфологической изменчивости

В первой области находятся признаки, называемые «генетическими» или «таксономическими» индикаторами. Во второй области располагаются признаки, относящиеся к «экологическим» индикаторам. Третья область включает признаки, рассматриваемые как «эколого-биологические» или «системные» индикаторы. В четвертой области находятся признаки, называемые «биологическими индикаторами».

Структура изменчивости морфологических признаков ценопопуляций. Нами выявлена и построена структура морфологической изменчивости признаков (рис. 3.1.).

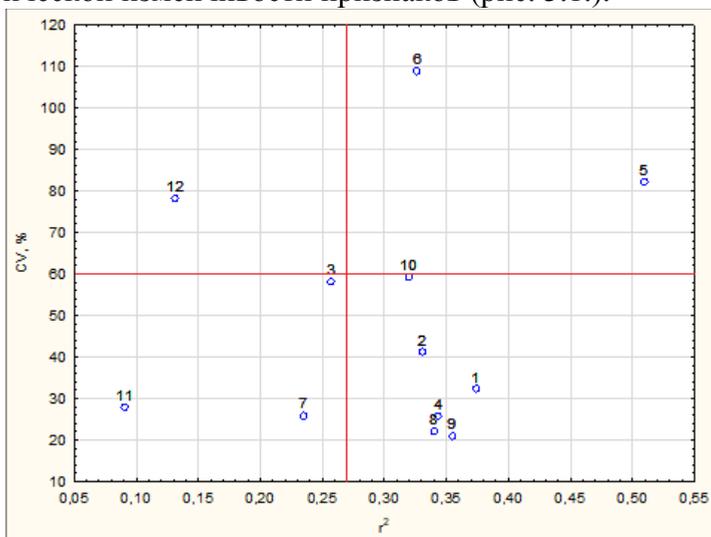


Рис.1. Структура морфологической изменчивости признаков вида *Xanthium strumarium* L. (усредненные данные по 5 выборкам). По оси ординат – общая изменчивость (CV, %), по оси абсцисс – согласованная изменчивость (r^2 ch)

Далее была выявлена индикаторная роль изучаемых признаков (табл. 1)

Таблица 1.

Структура морфологической изменчивости
Xanthium strumarium L.

Индикаторная роль	Генетические индикаторы	Экологические индикаторы	Эколого-биологические индикаторы	Биологические индикаторы
Морфологические признаки ценопопуляций и (усредненные данные по 5 выборкам)	Длина флоральной зоны, длина черешка, относительные размеры подземных органов	Интенсивность опада	Число междоузлий с опавшими листьями, число боковых побегов	Высота растения, длина корня, число междоузлий, длина листовой пластинки, ширина листовой пластинки, число плодов
Морфологические признаки 1 популяции	Длина черешка, ширина листовой пластинки, относительные размеры подземных органов	Число плодов, интенсивность опада	Число междоузлий с опавшими листьями, число боковых побегов	Высота растения, длина корня, длина флоральной зоны, число междоузлий, длина листовой пластинки
Морфологические признаки 2 популяции	Длина флоральной зоны, число плодов, относительные размеры подземных органов	Интенсивность опада	Число междоузлий с опавшими листьями, число боковых побегов	Высота растения, длина корня, число междоузлий, длина черешка, длина листовой пластинки, ширина листовой пластинки
Морфологические признаки 3 популяции	Длина корня, длина флоральной зоны,	-	Число междоузлий с опавшими листьями,	Высота растения, число междоузлий,

	относительные размеры подземных органов		число боковых побегов, интенсивность опада	длина черешка, длина листовой пластинки, ширина листовой пластинки, число плодов
Морфологические признаки 4 популяции	Длина черешка, относительные размеры подземных органов	Интенсивность опада	Длина корня, длина флоральной зоны, число междуузлий с опавшими листьями, число боковых побегов, число плодов	Высота растения, число междуузлий, длина листовой пластинки, ширина листовой пластинки
Морфологические признаки 5 популяции	Число междуузлий, число междуузлий с опавшими листьями, длина черешка, относительные размеры подземных органов, интенсивность опада	-	Длина флоральной зоны, число боковых побегов, число плодов	Высота растения, длина корня, длина листовой пластинки, ширина листовой пластинки

Таким образом, «длина флоральной зоны», «длина черешка», «относительные размеры подземных органов» обладают относительно низким уровнем общей ($CV=26-58\%$) и согласованной ($r^2=0,09-0,26$) изменчивостей. Эти признаки являются генетическими индикаторами, при этом наблюдается тяготение «длины флоральной зоны» и «длины черешка» к биологическим индикаторам. Признак «относительные размеры подземных органов» обладают высокой степенью генетической детерминации.

К экологическим индикаторам относится «интенсивность опада». Этот признак обладает относительно высокой общей

(CV=78%) и низкой согласованной ($r^2=0,13$) изменчивостью, что говорит об его чувствительности к условиям среды.

Эколого-биологические (системные) индикаторы – «число междоузлий с опавшими листьями», «число боковых побегов» характеризуются высокими общей (CV=82-109%) и согласованной ($r^2=0,33-0,51$) изменчивостью. Данные признаки характеризуются высокой степенью системной детерминации. Они являются наиболее значимыми для индикации как условий среды, так и состояния системы в целом.

К биологическим индикаторам относятся «высота растения», «длина корня», «число междоузлий» «длина листовой пластинки», «ширина листовой пластинки» и «число плодов». Они обладают низкой общей (CV=21-59%) и высокой согласованной ($r^2=0,32-0,37$) изменчивостями, что говорит об их устойчивости по отношению к стрессу, а также о решающем значении в определении состояния системы в целом или отдельного органа. При этом наблюдается тяготение признака «число плодов» к системным индикаторам, что может быть свидетельством дивергентного поведения вида в условиях нарушения местообитания. При этом стоит отметить, что при оценке каждой ценопопуляции отдельно, мы наблюдаем следующие особенности.

Из рис. 2 мы видим, что в выборке №1 признак «число плодов» из биологических индикаторов перешел в экологические, а признаки «число междоузлий с опавшими листьями» и «число боковых побегов» также стали больше тяготеть к экологическим индикаторам. Признак «длина листовой пластинки» тяготеет в сторону генетических индикаторов, признак «ширина листовой пластинки» тяготеет к биологическим индикаторам.

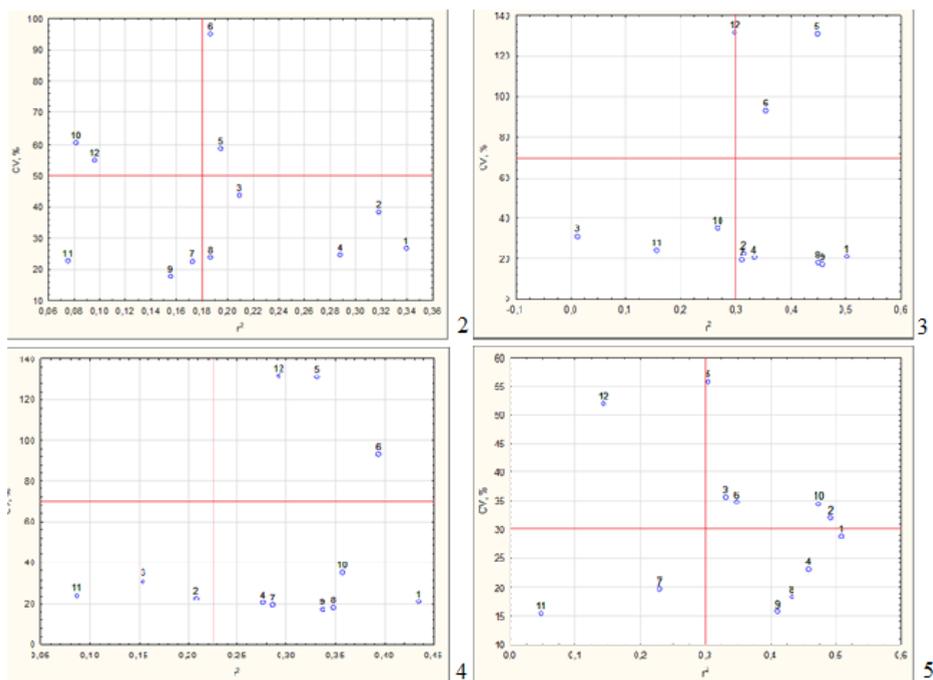


Рис. 2. Структура морфологической изменчивости признаков вида *Xanthium strumarium* L. (2 – выборка №1, 3 – выборка №2, 4 – выборка №3, 5 – выборка №4). По оси ординат – общая изменчивость (CV, %), по оси абсцисс – согласованная изменчивость (r^2 ch).

По рис. 2 можно заметить, что в выборке №2 признак «число плодов» переместился в сектор генетических индикаторов, но по-прежнему тяготеет в сторону биологических. «Длина черешка» наоборот переместился к биологическим индикаторам, сохраняя тяготение к генетическим. Также к генетическим признакам тяготеют «длина корня» и «число междоузлий». Признак «интенсивность опада» сильно стремится перейти из сектора экологических индикаторов в сектор эколого-биологических.

В выборке №3 мы наблюдаем следующие изменения индикаторных ролей морфологических признаков. «Длина корня» перешел из биологических индикаторов в сектор генетических, при этом сохраняя направленность в сторону биологических. В то же время признак «длина черешка» перешел в сторону биологических признаков, а «интенсивность опада» из экологических признаков в эколого-биологические.

Выявленная нами структура морфологической изменчивости для выборки №4 показала, что признаки «длина корня» и «число плодов» из биологических индикаторов и «длина флоральной зоны» из генетических оказались в числе эколого-биологических индикаторов, «высота растения» также тяготеет к их числу. Также «число

междоузлий с опавшими листьями» показали сильное стремление в сторону экологических индикаторов.

На структуре морфологической изменчивости для выборки №5 (рис. 3) мы наблюдаем, что признаки «число междоузлий», «число междоузлий с опавшими листьями» и «интенсивность опада» оказались среди генетических признаков, а «длина флоральной зоны» и «число плодов» среди эколого-биологических признаков.

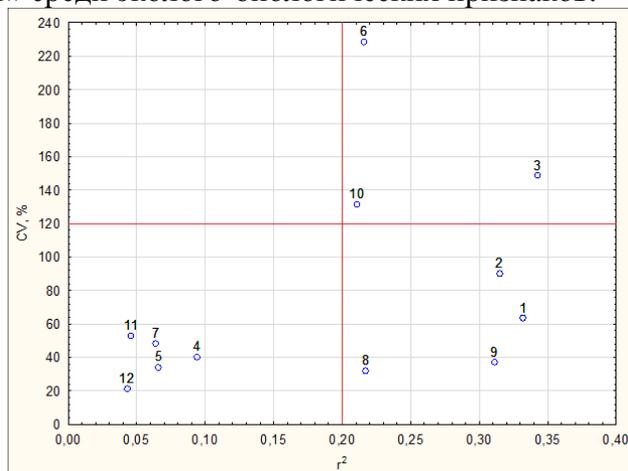


Рис. 3. Структура морфологической изменчивости признаков вида *Xanthium strumarium* L. (по выборке №5). По оси ординат – общая изменчивость (CV, %), по оси абсцисс – согласованная изменчивость (r^2 ch).

На основании наших наблюдений можно проследить, что в неблагоприятных условиях при нарастании рекреационной и антропогенной нагрузки на среду наблюдается тенденция смещения признака «интенсивность опада» в сторону генетических и эколого-биологических индикаторов. Также нам видна зависимость между нарастанием рекреационного пресса на среду и переходом признаков «длина флоральной зоны» и «длина корня» в генетические индикаторы. Те же признаки и «число плодов» оказываются в секторе эколого-биологических индикаторов при средней рекреационной нагрузке.

Таким образом, можно сделать предположение, что данные признаки являются определяющими и через них проявляется защитная тактика выживания вида в неблагоприятных условиях.

Изучение структуры морфологической изменчивости показало, что показатели «длина флоральной зоны», «длина черешка», «относительные размеры подземных органов» является генетическим индикатором; к экологическим индикаторам относится «интенсивность опада»; эколого-биологические (системные) индикаторы – «число междоузлий с опавшими листьями», «число боковых побегов»; биологические индикаторы – «высота растения», «длина корня», «число междоузлий» «длина листовой пластинки», «ширина листовой

пластинки» и «число плодов». Признаки «длина флоральной зоны», «длина корня» и «число плодов» являются определяющими показателями защитной тактики исследуемого вида.

Таким образом, наше исследование и обзор результатов многих исследований различных авторов, позволяет заключить, вид *Xanthium strumarium* L. проявляет себя как эксплерент r-стратег, способный выживать в условиях высокой рекреационной и антропогенной нагрузки. Признаки «длина флоральной зоны», «длина корня» и «число плодов» являются определяющими проявления защитной тактики вида.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Love, D. and Dansereau, P. 1959 Biosystematic studies on *Xanthium*: Taxonomic appraisal and ecological status. *Can. J Bot.* 37: 173-208.
2. Kaul, V. 1971. Physiological-ecology of *Xanthium strumarium* L. IV. Effect of climatic factors on growth and distribution. *New Phytol.* 70: 799-812.
3. Ростова Н.С. Корреляции: структура и изменчивость. СПб., 2002. 308 с.

REFERENCES

1. Love, D. and Dansereau, P. 1959 Biosystematic studies on *Xanthium*: Taxonomic appraisal and ecological status. *Can. J Bot.* 37: 173-208.
2. Kaul, V. 1971. Physiological-ecology of *Xanthium strumarium* L. IV. Effect of climatic factors on growth and distribution. *New Phytol.* 70: 799-812.
3. Rostova N.S. Correlations: structure and variability. SPb., 2002. 308 p.

Информация об авторах

С.А. Гареева – кандидат биологических наук;
Т.Т. Абзильдин – студент.

Information about the authors

S.A. Gareeva – Candidate of Biological Sciences;
T.T. Abzildin – student.

Статья поступила в редакцию 12.05.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 12.05.2024; accepted for publication 26.05.2024.

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

Научная статья
УДК 581.467.5

ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ И ПРОЯВЛЕНИЯ СТРАТЕГИИ ЖИЗНИ *LEONURUS QUINQUELOBATUS GILIB.*

Светлана Айратовна Гареева¹, Анна Андреевна Кудряшова²

^{1,2} *Башкирский государственный педагогический университет*

им. М. Акмуллы, Уфа, Россия

¹*gareeva.s.a@bspu.ru,*

²*anyakydryashova.02@gmail.com*

Аннотация. В данной статье рассматриваются некоторые результаты оценки стратегии жизни Пустырника пятилопастного (*Leonurus quinquelobatus* G.). Установлено, что в формировании отдельных элементов морфологической структуры *Leonurus quinquelobatus* придерживается тактик стабилизации и дивергенции. В онтогенетической стратегии вида проявляется дивергентно-конвергентная тактика, проявление защитной составляющей – увеличение согласованности развития растений на морфологическом уровне. При дальнейшем увеличении стресса происходит дезинтеграция морфологической структуры растений, проявляется стрессовая составляющая онтогенетической стратегии.

Ключевые слова: *Leonurus quinquelobatus* G., морфологическая структура, онтогенетическая стратегия

Для цитирования: Гареева С.А., Кудряшова А.А. Эколого-биологические особенности и проявления стратегии жизни *Leonurus quinquelobatus* Gilib. // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № . С. 119-125.

BIOLOGICAL SCIENCES

Original article

ECOLOGICAL AND BIOLOGICAL FEATURES AND MANIFESTATIONS OF LIFE STRATEGY *LEONURUS QUINQUELOBATUS GILIB*

Svetlana A. Gareeva¹, Anna A. Kydryashova²

^{1,2} *M. Akmullah Bashkir State Pedagogical University, Ufa, Russia*

¹*gareeva.s.a@bspu.ru,*

Abstract. This paper some results of the evaluation of the life strategy of Motherwort (*Leonurus quinquelobatus* G.) are considered. It was found that *Leonurus quinquelobatus* adheres to the tactics of stabilization and divergence in the formation of individual elements of morphological structure. The ontogenetic strategy of the species displays divergent-convergent tactics, the manifestation of the protective component is an increase in the consistency of plant development at the morphological level. With further increase of stress, disintegration of morphological structure of plants occurs, and the stress component of the ontogenetic strategy is manifested.

Keywords: *Leonurus quinquelobatus* G., morphological structure, ontogenetic strategy

For citing: Gareeva S.A., Kydryashova A.A. Ecological and biological features and manifestations of life strategy *Leonurus quinquelobatus* Gilib. // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No . pp. 119-125.

Пустырник пятилопастный – это многолетнее травянистое растение, которое широко распространено в Европе, на Кавказе, в Западной и Восточной Сибири и в Западной Азии [1]. Естественный ареал пустырника указывает на его хорошую приспособленность к разным почвенно-климатическим условиям. Пустырник пятилопастной является мезофитом и растёт рассеянно, иногда образуя заросли на разных местах. Он встречается небольшими группами среди зарослей кустарников, на лесных полянах, опушках, в лесополосах, на пастбищах и временно заливаемых участках пойменных лугов. Цветёт пустырник в июне–июле, а плоды созревают в июле–августе [2].

Пустырник пятилопастной представляет большой интерес для медицины, так как фармакологическую активность растения определяют различные соединения. Основные биологически активные вещества включают флавоноидные гликозиды, такие как рутин и квинвелозид, которые распадаются на апигенин, глюкозу и п-кумаровую кислоту, найден кверцетин [3].

Важный вывод, который сделали Загурская Ю.В., Сиромля Т.И. и Баяндина И.И., заключается в том, что региональные условия места произрастания оказывают существенное влияние на развитие растений *Leonurus quinquelobatus* даже при одинаковом происхождении семян и схожих агротехнических мероприятиях. Это означает, что в пределах одной географической зоны, например, на юге Западной Сибири, растения могут реализовывать разные онтогенетические стратегии [4].

Целью нашей работы было изучение эколого-биологических особенностей и стратегического потенциала вида *L. quinquelobatus*

Gilib, в условиях произрастания на антропогенно нарушенных местообитаниях лесостепной зоны Республики Башкортостан.

В июне-июле 2023 года было исследовано 5 выборок растений среднегенеративного состояния: 4 выборки на территории г. Уфа и 1 выборка на территории с. Бижбуляк. Каждая выборка включала по 30 растений, у каждого из которых измерялись длина корня, высота растения, длина флоральной зоны, число междоузлий, число боковых побегов, длина черешка, длина и ширина листовой пластинки срединной формации. Кроме того, были вычислены интенсивность опада (число междоузлий с опавшими листьями/общее число междоузлий), относительные размеры подземных органов (длина корня/высота растения) и доля флоральной зоны (длина флоральной зоны/высота растения).

Методика изучения онтогенетических тактик. Онтогенетические тактики – это направленные изменения variability признаков на экоклине, определяли по методике Ю.А. Злобина (1989). Злобин выделяет четыре типа онтогенетической тактики, отражающие тенденции на уровне варьирования отдельных морфогенетических параметров, а также и особей в целом: стабилизации, конвергенции, дивергенции, неопределенные амплитуды варьирования признака [5].

Проявления онтогенетических тактик включают соотношение изменчивости и пластичности признака [6]. Тенденции изменения variability признаков рассматриваются на экоклине, устанавливаемом по индексу виталитета ценопопуляций [7].

Методика изучения онтогенетической стратегии вида. Методика основана на выявлении определённого типа морфологической реакции вида, оцениваемой по уровню морфологической интеграции растений (r^2), на экоклине. Экоклин устанавливался по показателям индекса виталитета растений (IVC) в выборках по размерному спектру особей [7]. Для анализа полученных данных мы использовали программу STATISTIKA.

При изучении онтогенетической стратегии оценивается корреляция и суммарная детерминация признаков, а также строится ряд морфологических изменений индекса виталитета в пределах средней выборки по показателям размерности. Для определения размерной пластичности вида используется индекс размерной пластичности, который равен отношению максимального значения индекса к минимальному значению индекса виталитета ценопопуляций [7]:

$$ISP = IVC_{max} / IVC_{min},$$

где IVC_{max} – максимальный индекс виталитета ценопопуляции,
 IVC_{min} – минимальный индекс виталитета ценопопуляции.

Онтогенетические тактики. Нами было выявлено 2 типа онтогенетических тактик: стабилизирующая и дивергентная.

Тактика стабилизации характерна признакам морфологической структуры, изменчивость которых стабилизируется на определенном уровне. В нашем случае таким признаком оказалось число междоузлий (рис. 1). То есть, при снижении общей высоты растений при давлении на среду, число междоузлий остается примерно на том же уровне снижаясь незначительно, что может говорить о высокой устойчивости данного признака к изменениям условий среды.

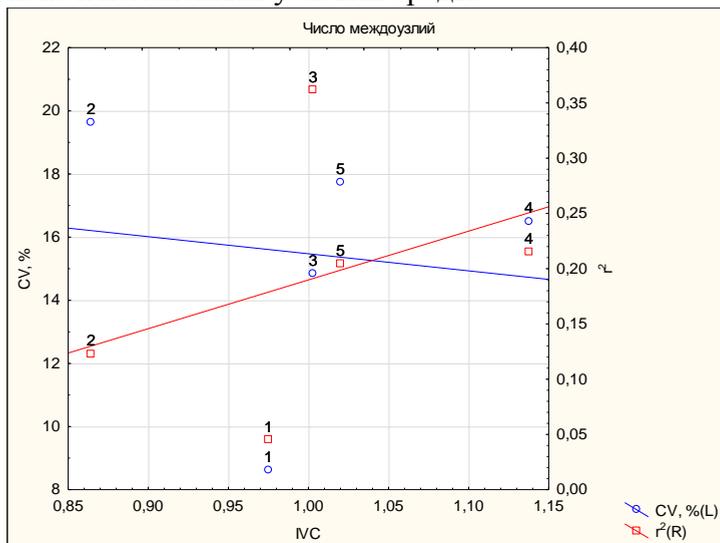


Рис. 1. Онтогенетические тактики формирования признака «число междоузлий»

Здесь и на рис. 2.: по оси ординат: слева – общая изменчивость (CV, %), справа – среднее значение признака (r^2), по оси абсцисс: индекс виталитета ценопопуляции (IVC)

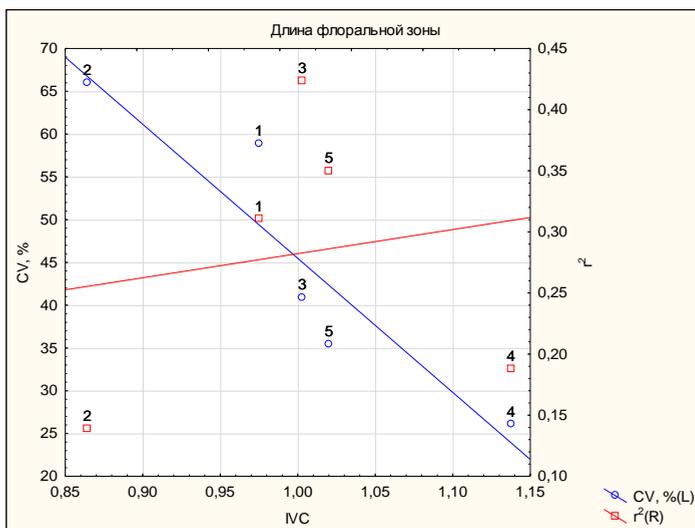


Рис. 2. Онтогенетические тактики формирования признака «длина флоральной зоны»

Дивергентную онтогенетическую тактику (рис. 2) имеют признаки с возрастающей общей изменчивостью на градиенте ухудшения экологических условий: «высота растения», «длина корня», «длина флоральной зоны», «число боковых побегов», «длина черешка», «длина листовой пластинки» и «ширина листовой пластинки», «относительные размеры подземных органов», «доля опада», «доля флоральной зоны». С усилением антропогенного пресса на среду происходит дестабилизация данных признаков, причем их средние значения снижаются.

Онтогенетическая стратегия. В ходе нашего исследования было установлено, что в онтогенетической стратегии *L. quinquelobatus* проявляется дивергентно-конвергентная тактика, проявление защитной составляющей – это усиление координированности развития растений на морфологическом уровне в качестве первоначального ответа на ухудшение экологических условий. При дальнейшем усилении стресса наблюдается дезинтеграция морфологической структуры растений, проявляется стрессовая составляющая онтогенетической стратегии.

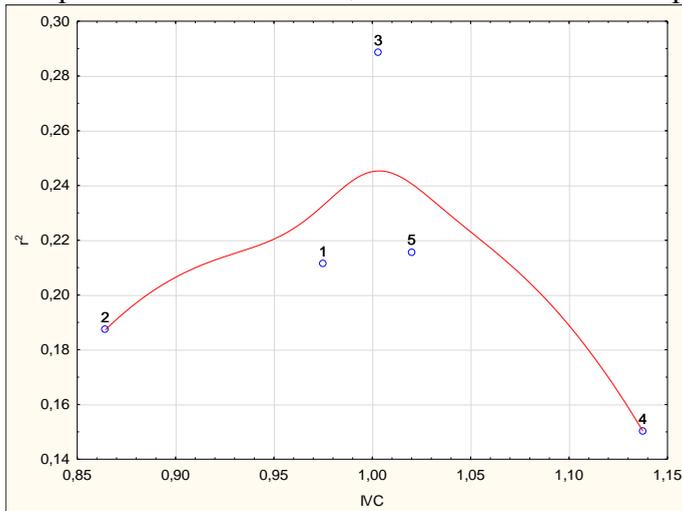


Рис. 3. Тренд онтогенетической стратегии ценопопуляций *Leonurus quinquelobatus* Gilib.: по оси абсцисс – индекс виталитета ценопопуляций (IVC), по оси ординат – морфологическая целостность (коэффициент детерминации r^2)

Таким образом, обзор результатов исследований различных авторов и наши собственные исследования позволяют сделать вывод, что *Leonurus quinquelobatus* Gilib. проявляет защитно-стрессовую стратегию жизни CR-R, характерную для конкурент-рудералов.

Индекс размерной пластичности (ISP) для ряда экоклина *L. quinquelobatus* составил 1,32, что соответствует пределам размерной пластичности для многолетних травянистых растений. Конкурентные проявления стратегии наиболее сильны при оптимальных условиях среды. Рудеральные проявления усиливаются при высоком антропогенном давлении с общей миниатюризацией растений и аллокацией биомассы в генеративные части.

Было установлено, что вид проявляет стабилизирующую и дивергентную тактики в формировании отдельных элементов морфологической структуры. Тактика стабилизации характерна для признака «число междоузлий», признаки с дивергентной тактикой – «высота растения», «длина корня», «длина флоральной зоны», «число боковых побегов», «длина черешка», «длина листовой пластинки», «ширина листовой пластинки», «относительные размеры подземных органов», «доля опада», «доля флоральной зоны». Изучение характера изменений показателя морфологической целостности растений в популяциях в градиенте ухудшений условий роста показало, что *Leonurus quinquelobatus* Gilib. в условиях стресса проявляет защитно-стрессовую онтогенетическую стратегию.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Губанов И.А., Киселева К.В., Новиков В.С., Тихомиров В.Н. Иллюстрированный определитель растений Средней России. Покрытосеменные (двудольные: раздельнолепестные). М.: Товарищество научных изданий КМК, Ин-т технологических исследований, 2003. Т. 2. 665 с.
2. Кучеров Е.В. Ресурсы дикорастущих лекарственных растений в северо-восточных районах Башкирской АССР. – В кн.: Дикорастущие и интродуцируемые растения в Башкирии. Уфа, Изд-во Ваш к. фил. АН СССР, 1961.
3. Муравьева Д.А., Самылина И.А., Яковлев Г.П. Фармакогнозия. – Учебник. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 2002. 656 с.
4. Загурская Ю.В., Сиромля Т.И., Баяндина И.И. Морфологическая изменчивость *Leonurus quinquelobatus* (Lamiaceae): экологическая и сырьевая значимость // Журнал СФУ. Биология. 2021. №1.
5. Злобин Ю.А. Принципы и методы изучения ценологических популяций растений. Учебно-метод. Пособие. Казань: Изд. Казанского университета., 1989. 49 с.
6. Ишбирдин А.Р., Ишмуратова М.М. Адаптивный морфогенез и эколого-ценологические стратегии выживания травянистых растений // В сб.: Методы популяционной биологии. Сыктывкар, 2004. Часть II. С. 113-120.

7. Ишбирдин А.Р., Ишмуратова М.М., Жирнова Т.В. Стратегии жизни ценопопуляции *Cephalantera rubra* (L.) Rich. на территории Башкирского гос-го заповедника // Вестник Нижегородского университета. 2005. Выпуск 1(9). 93 с.

REFERENCES

1. Gubanov I.A., Kiseleva K.V., Novikov V.S., Tikhomirov V.N. Illustrated identifier of plants of Central Russia. Cover-seeds (dicotyledons: split-leaved). M.: Partnership of scientific editions of KMK, Institute of Technological Research, 2003. T. 2. 665 p.

2. Kucherov E.V. Resources of wild medicinal plants in the north-eastern regions of the Bashkir ASSR. – In book: Wild and introduced plants in Bashkiria. Ufa, Izd-vo Vash k. fil. USSR ACADEMY OF SCIENCES, 1961.

3. Muravyeva D.A., Samylina I.A., Yakovlev G.P. Pharmacognosy. – Textbook. 4th ed., revision and supplement. – M.: Medicine, 2002. 656 p.

4. Zagurskaya Y.V., Siromlya T.I., Bayandina I.I. Morphological variability *Leonurus quinquelobatus* (Lamiaceae): ecological and raw material significance // Journal of SFU. Biology. 2021. №1.

5. Zlobin Yu.A. Principles and methods of studying cenotic populations of plants. Tutorial-method. Manual. Kazan: Izd. of Kazan University. 1989. 49 p.

6. Ishbirdin A.R., Ishmuratova M.M. Adaptive morphogenesis and ecological and cenotic strategies of survival of herbaceous plants // In Proceedings: Methods of population biology. Syktyvkar, 2004. Part II. С. 113-120.

7. Ishbirdin A.R., Ishmuratova M.M., Zhirnova T.V. Life strategies of *Cephalantera rubra* (L.) Rich. cenopopulation on the territory of the Bashkir State Reserve // Bulletin of Nizhny Novgorod University. 2005. Issue 1(9). 93 p.

Информация об авторах

С.А. Гареева – кандидат биологических наук;

А.А. Кудряшова – студент.

Information about the authors

S.A. Gareeva – Candidate of Biological Sciences;

A.A. Kudryashova – student.

Статья поступила в редакцию 12.05.2024; принята к публикации 26.05.2024.

The article was submitted 12.05.2024; accepted for publication 26.05.2024.

**АНАЛИЗ АНТИГЕННОЙ СТРУКТУРЫ КАЗЕИНОВЫХ БЕЛКОВ
МОЛОКА**

*Денис Николаевич Дроздов¹, Анна Александровна Суднеко²,
Ольга Николаевна Купченко³*

*^{1,2} Гомельский государственный университет имени Франциска
Скорины, Республика Беларусь, Гомель, улица Советская, 108,
biofac@gsu.by*

Аннотация. Особенности структуры и физико-химические свойства белков молока определяют их иммунореактивные особенности. Казеин является одним из основных аллергенов, которые даже в небольших концентрациях вызывают сенсibilизацию у 35-50% людей. В этой связи научно-практическое значение имеет анализ антигенных детерминант казеиновых белков молока человека и некоторых сельскохозяйственных животных. В данной статье были рассмотрены и оценены идентичности последовательностей α S1-казеина молока человека, коровы и козы.

Ключевые слова: казеин, казеиновые белки, аллергическая реакция, антигенные детерминанты, аминокислотные последовательности, банк данных *UniProt*

Для цитирования: Дроздов Д.Н., Суднеко А.А., Купченко О.Н. Анализ антигенной структуры казеиновых белков молока // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Естественные науки. 2024. № 2. С. 126-132.

BIOLOGICAL SCIENCES

Original article

**ANALYSIS OF THE ANTIGENIC STRUCTURE OF MILK CASEIN
PROTEINS**

*Denis Nikolaevich Drozdov¹, Anna Alexandrovna Sudneko² Olga
Nikolaevna Kupchenko³*

*^{1,2} Francysk Skaryna Gomel State University, Republic of Belarus,
Gomel, sudneko.a@yandex.ru*

Abstract. The structural features and physico-chemical properties of milk proteins determine their immunoreactive features. Casein is one of the main allergens that, even in small concentrations, cause sensitization in 35-

50% of people. In this regard, the analysis of antigenic determinants of casein proteins in human milk and some farm animals is of scientific and practical importance. In this article, the identities of the sequences of human, cow and goat milk α S1-casein were considered and evaluated.

Keywords: casein, casein proteins, allergic reaction, antigenic determinants, amino acid sequences, UniProt data bank

For citing: Drozdov D.N., Sudneko A.A., Kupchenko O.N. Analysis of the antigenic structure of milk casein proteins // Bulletin of Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla. Series: Natural Sciences. 2024. No 2. pp. 126-132.

Молоко является важной частью пищевого рациона человека. В Республике Беларусь молокоперерабатывающие предприятия производят разнообразный ассортимент продукции, в которой доля цельномолочных продуктов занимает 78%, сливочное масло – 5%, творог и творожные изделия – 5%, сыры – 9%, сгущенные сливки – 3%. Молочные продукты обеспечивают население незаменимыми продуктами питания, являются источником белка, витаминов, минеральных элементов. Вместе с тем молоко содержит 20 белков, обладающих способностью оказывать аллергическое действие на организм человека [1]. В спектр белковой фракции молока входят α S1-, α S2-казеин, χ -казеин, β -казеин, α -лактальбумин, β -лактоглобулин, γ -глобин и лактоферин [2]. Современные исследования, например [3], показывают, что симптомы аллергии возникают при употреблении коровьего молока у 17,5% детей дошкольного возраста, 13,5% детей в возрасте 6-16 лет и у 5% взрослого населения планеты. Исследования [4-6] связывают использование коровьего молока в раннем возрасте с возникновением симптомов атопического дерматита, аллергического ринита и бронхиальной астмы.

Основным сывороточным белком женского молока является фракция β -(3-4 г/л) и κ -казеина (1-2 г/л). В спектре белковой фракции коровьего молока 75–80% белков приходится на долю казеина [7]. В отношении этой белковой фракции нет одного мнения, позволяющего оценить ее антигенные качества. Казеиновый белок молока видонеспецифичен, состоит из четырех термостабильных белков, устойчивых в кислой среде. При аллергии к нему возможна повышенная чувствительность, как при непосредственном употреблении молока других животных, так и к молочным продуктам, например, к сырам. Антигенные свойства не теряются при кипячении, поэтому при наличии сенсибилизации к казеину возникает опасность развития иммунной реакции. Аллергия на казеин может проявляться нарушением функции желудочно-кишечного тракта, кожной патологией в форме дерматита, крапивницы, отека Квинке, реже аллергическим ринитом и бронхиальной астмой.

Казеин коровьего молока представляет собой крупный белок (19-25 кДа) с малоупорядоченной структурой и значительным числом вторичных и третичных структур, состоит из фракции α S1-, α S2-, β -, κ -казеина, в постоянном соотношении 37:13:37:13 соответственно. Фракции казеина формируют мицеллярную структуру, в которой рассматривают центральную гидрофобную и периферическую гидрофильную части. Исследования показывают возможность сенсибилизации к каждой фракции, но разной интенсивностью IgE-ответа к ним, в связи с наличием разных антигенных детерминант. Сенсибилизация к α S1-, α S2-казеинам отмечается у всех пациентов с аллергией к коровьему молоку, к β -казеину – у 91,7%, к κ -казеину только у 66,7% пациентов [8].

В качестве материала использовали аминокислотные последовательности α S1-казеина человека (*Homo sapiens*), коровы (*Bos taurus*), козы (*Capra hircus*) банка данных UniProt. Методика парного выравнивания выполнена в компьютерном редакторе JalView 2.11.2.7, представляла поиск оптимального соответствия аминокислот между парами, учитывая длину последовательности. В основе парного выравнивания использовался алгоритм Needleman-Wunsch. Процедура множественного выравнивания аминокислотных последовательностей выполнена с помощью программы ClustalW Европейского института биоинформатики, размещенной на сайте <https://www.ebi.ac.uk/Tools/msa/clustalo/>.

Казеин молока обозначенных видов имеет отличия в количестве фракций, электрофоретической подвижности в полиакриламидном геле и аминокислотном составе. Соотношение аминокислот казеина женского молока указывает на его сходство с козьим молоко и на различие с коровьим казеином. Указанное свойство позволяет предположить большую усвояемость пепсина козьего, чем казеина коровьего молока [9]. Антигенные детерминанты коровьего и козьего казеина IgE-связывающих эпитопов, полученные методом SPOT-теста, представлены в работе [10]. В таблице 1 приведен перечень позиций в аминокислотных последовательностях α S1-, β -, κ -казеина.

Таблица 1.

Антигенные детерминанты коровьего и козьего казеина

Белок	Перечень позиций эпитопов
α S1-казеин	17-36, 39-48, 69-78, 83-102, 109-120, 123-132, 139-154, 159-173, 174-194
β -казеин	1-16, 45-54, 55-70, 83-92, 107-120, 135-144, 149-164, 167-184, 185-208

к-казеин	9-26, 21-44, 47-68, 67-78, 95-116, 111-126
----------	--

Из таблицы 1 видно, что в структуре α S1-казеина имеется 9 антигенных детерминант, средний размер участка составляет 14 а.о. (а.о. – аминокислотный остаток), минимальный размер участка последовательности составляет 9 а.о., максимальный размер участка последовательности 20 а.о. В структуре β -казеина также имеется 9 антигенных детерминант, средний размер 14 а.о., минимальный размер участка последовательности составляет 9 а.о., максимальный размер участка последовательности 23 а.о. В структуре к-казеина имеется 6 антигенных детерминант, средний размер 18 а.о., минимальный размер участка последовательности составляет 11 а.о., максимальный размер участка последовательности 23 а.о.

В процессе анализа аминокислотных последовательностей методом множественного выравнивания исходили из того, что третичная структура белка зависит от характера аминокислотной последовательности и наличия гидрофобных алифатических аминокислот (Ala (A), Val (V), Leu (L), Ile (I)). Нахождение этих аминокислот в области антигенной детерминанты влияет на аффинитет паратопа иммуноглобулина. Методом множественного выравнивания получены 9 аминокислотных последовательностей антигенных детерминант относительно которых проводили анализ. В таблице 2 представлены антигенные детерминанты α S1-казеина молока человека, видов *Bos taurus* и *Capra hircus*.

Таблица 2

Антигенные детерминанты α S1-казеина молока

№	<i>Bos taurus</i>	<i>Capra hircus</i>	<i>Homo sapiens</i>
1	khpikhqglpqevlnenll	khpinhrglspevpnenll	klplryperlqnpssesep
2	fvapfpvfv	vvapfpvfv	lesreeymn
3	medikqmea	medakqmka	nestqncvv
4	seeivpnsveqkhiqkedv	seeivpnsaeqkyiqkedv	messissseemslsk---
5	gyleqlrlkk	gyleqlrlkk	caeqfcrln
6	vpqleivpn	vpqleivpk	-qlqlqaa
7	hsmkegihaqqkepm	hsmkegnpahqkqpm	rrmnenshvqvp---
8	qelayfypelfrqfy	qelayfypqlfrqfy	-----fqqln
9	ldaypsgawyyvplgtqytda	ldaypsgawyyplgtqytda	laaypyavwyupqimqyvpf

Анализ аминокислотной последовательностей показал общую идентичность α S1-казеина молока человека, коровы и козы 42,35 %. Идентичность участка 17-36 последовательности α S1-казеина молока человека и коровы составляет 17,7%, из них 26% аминокислот α S1-

алифатических аминокислоты, увеличивающие степень антигенности. Идентичность участка 139-154 составляет 73,3%, из них 7,0% аминокислот α S1-казеина козьего молока включают гидрофобных алифатических аминокислоты, увеличивающие степень антигенности. Идентичность участка 159-173 составляет 40,0%, из них 20% аминокислот α S1-казеина козьего молока включают гидрофобных алифатических аминокислоты, увеличивающие степень антигенности. Идентичность участка 174-194 составляет 45,0%, из них 29% аминокислот α S1-казеина козьего молока включают гидрофобных алифатических аминокислоты, увеличивающие степень антигенности.

Исходя из результата анализа последовательностей α S1-казеина молока человека и молока видов *Bos taurus* и *Capra hircus* установлено, что близкую структуру аминокислотных последовательностей имеют участки 139-154, 159-173 и 174-194, которые в среднем на 40% совпадают с последовательностью α S1-казеина молока человека. Остальные антигенные детерминанты отличаются низкой идентичностью и большим эволюционным расстоянием, содержание дисфункциональных замен в виде гидрофобных алифатических аминокислот, увеличивает антигенные свойства участка 123-132 в молоке *Bos Taurus*; участка 123-132 в молоке *Capra hircus*. Таким образом, антигенные свойства молока *Bos Taurus* и *Capra hircus* для α S1-казеина выражены в равной степени.

REFERENCES

1. Allergy to cow's milk proteins in childhood: the author's personal experience and new diagnostic and therapeutic proposals / G. Cavagni [et al.] // *Pediatr. Med. Chir.* – 1994. – Vol. 16, № 5. – pp. 413–419.
2. Taylor, S.L. Immunologic and allergic properties of cow's milk proteins in humans / S.L. Taylor // *J. Food Prot.* – 1986. – Vol. 49, № 3. – pp. 239–250.
3. Roehr C.C., Edenharter G., Reimann S. et al. Food allergy and non-allergic food hypersensitivity in children and adolescents // *Clin. Exp. Allergy*. 2004. V. 34. pp. 1534-1541.
4. Illi S., Von Muttius E., Lau S. et al. The natural course of atopic dermatitis from birth to age 7 years and association with asthma // *J. Allergol. Clin. Immunol.* 2004. V. 113. pp. 925-938.
5. Roberts G., Patel N., Levi-Schaffer F. et al. Food allergy as a risk-factor of life-threatening asthma in childhood a casecontrolled study // *J. Allergol. Clin. Immunol.* 2003. V. 112. pp. 168-174.
6. Milk allergy. I. Oral challenge with milk and isolated milk proteins in allergic children / A.S. Goldman [et al.] // *Pediatrics.* – 1963. – Vol. 32. – pp. 425-443.
7. Monaci L., Treguat V., van Hengel A.J. et al. Milk allergens, their characteristics and their detection in food: A review // *Eur. Food Research Tech.* 2006 V. 223 (2). pp. 149-179.

8. Bernard H., Creminon C., Yvon M. et al. Specificity of the human IgE response to the different purified caseins in allergy to cow's milk proteins // *Int. Arch. Allergy Immunol.* 1998. V. 115, № 3. pp. 235-244.

9. El-Agamy, E.I. Nutritive and immunological values of camel milk: a comparative study with milk of other species / E.I. El-Agamy, M.A. Nawar // In: *Second International Camelid Conference: Agroecconomics of Camelid Farming, Almaty, Kazakhstan.* – 8 – 12 September, 2000. – pp. 33-45.

10. Lisson M.M., Novak N., Erhardt G. Immunoglobulin E epitope mapping by microarray immunoassay reveals differences in immune response to genetic variants of caseins from different ruminant species. *J Dairy Sci.* 2014; Vol. 97 (4): 1939 – 54.

Информация об авторах

Д.Н. Дроздов – кандидат биологических наук, доцент;

А.А. Судненко – старший преподаватель;

О.Н. Курченко – старший преподаватель.

Information about authors

D.N. Drozdov – Candidate of Sciences. Biol. sciences, Associate Professor;

A.A. Sudnenko – senior. teacher;

O.N. Kurchenko – senior teacher.

Статья поступила в редакцию 07.06.2024; принята к публикации 24.06.2024.

The article was submitted 07.06.2024; accepted for publication 24.06.2024.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Уважаемые коллеги!

При подготовке статей в журнал
просим руководствоваться следующими правилами

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Научный журнал «Вестник БГПУ им. М. Акмуллы» публикует статьи по следующим сериям:

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

Основным требованием к публикуемому материалу является соответствие его высоким научным критериям (актуальность, научная новизна и другое).

Авторский материал может быть представлен как:

- обзор (до 16 стр.);
- оригинальная статья (до 8 стр.);
- краткое сообщение (до 2 стр.).

Работы сопровождаются *аннотацией и ключевыми словами*. К статье молодых исследователей (студентов, магистрантов, аспирантов) следует приложить заключение научного руководителя о возможности опубликования её в открытой печати.

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

Всем авторам необходимо предоставить в редакцию отдельным файлом:

а) персональные данные по предложенной форме:

Фамилия Имя Отчество	
Место учебы / работы	
Должность	
Учёная степень	
Почтовый адрес (домашний)	
Факультет, курс, специальность	
Тел.: рабочий / мобил., дом.	
E-mail	

Тема работы	
Рубрика для публикации	

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

Название файла и письма должны соответствовать фамилии автора/авторов.

Материалы отправляются по электронному адресу: vestnik.bspu@yandex.ru

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 объемом не более 8 строк).
4. Ключевые слова (не более 10).
5. Текст публикации.
6. Список источников (по центру), оформленный 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 –

Арпик Ашотовна Асратян^{1,2}

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

²Первый Московский государственный медицинский университет имени И.М. Сеченова (Сеченовский Университет), Москва, Россия

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

Имена авторов приводят в принятой ими последовательности.

Сведения о месте работы (учёбы), электронные адреса, ORCID авторов указывают после имён авторов на разных строках и связывают с именами с помощью надстрочных цифровых 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

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

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

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

Пример –

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

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

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

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

Пример –

Sergey Yu. Glaz'ev

*Financial University, Moscow, Russia, serg1784@mail.ru,
https://orcid.org/0000-0003-4616-0758*

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

– полные имена, отчества и фамилии, электронные адреса и ORCID авторов,

если они не указаны на первой полосе статьи (см. 4.9.2.2);

– учёные звания;

– учёные степени;

– другие, кроме ORCID, международные идентификационные номера авторов.

Дополнительные сведения об авторе (авторах) приводят с предшествующими словами «Информация об авторе (авторах)» (“Information about the author (authors)”) и указывают в конце статьи после «Списка источников».

Пример –

Информация об авторах

Ю.А. Зубок – доктор социологических наук, профессор;

В.И. Чупров – доктор социологических наук, профессор.

Information about the authors

Ju.A. Zubok – Doctor of Science (Sociology), Professor;

V.I. Chuprov – Doctor of Science (Sociology), Professor.

Пример

Информация об авторе

С.Ю. Глазьев – д-р экон. наук, проф., акад. Рос. акад. наук.

Information about the author

S.Yu. Glaz'ev – Dr. Sci. (Econ.), Prof., Acad. of the Russ. Acad. of Sciences.

7. Аннотацию формируют по ГОСТ Р 7.0.99. Объем аннотации не превышает 250 слов. Перед аннотацией приводят слово «Аннотация» (“Abstract”).

Вместо аннотации может быть приведено резюме. Объем резюме обычно не превышает 250–300 слов.

8. Ключевые слова (словосочетания) должны соответствовать теме статьи и отражать её предметную, терминологическую область. Не используют обобщённые и многозначные слова, а также словосочетания, содержащие причастные обороты.

Количество ключевых слов (словосочетаний) не должно быть меньше 3 и больше 15 слов (словосочетаний). Их приводят, предваряя

словами «Ключевые слова:» (“Keywords:”), и отделяют друг от друга запятыми. После ключевых слов точку не ставят.

Пример –

Книгоиздание России в 2019 г.

Галина Викторовна Перова¹, Константин Михайлович

Сухоруков²

^{1, 2}Российская книжная палата, Москва, Россия

¹perova_g@tass.ru

²a-bibliograf@mail.ru

Аннотация. Авторы приводят основные статистические показатели отечественного книгоиздания за 2019 г., анализируя состояние выпуска печатных изданий и тенденции развития издательского дела в России.

Ключевые слова: издательское дело, статистика книгоиздания, Российская книжная палата, Россия

Publishing in Russia in 2019

Galina V. Perova¹, Konstantin M. Sukhorukov²

^{1, 2}Russian Book Chamber, Moscow, Russia

¹perova_g@tass.ru

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, *.pcx. Желательно, чтобы рисунки и таблицы были как можно компактнее, но без потери качества. В таблице границы ячеек обозначаются только в «шапке». Каждому столбцу присваивается номер, который используется при переносе таблицы на следующую страницу. Перед началом следующей части в правом верхнем углу курсивом следует написать «Продолжение табл. ...» с указанием ее номера. Сложные схемы, рисунки, таблицы формулы желательно привести на отдельном листе. Не допускается создание макросов Microsoft Word для создания графиков и диаграмм.

Расстояние между строками формул должно быть не менее 1 см.

Следует четко различать написание букв *n*, *h* и *u*; *g* и *q*; *a* и *d*; *U* и *V*; ξ и ζ ; *v*, ϑ и ν и т.д. Прописные и строчные буквы, различающиеся только своими размерами (*C* и *c*, *K* и *k*, *S* и *s*, *O* и *o*, *Z* и *z* и др.), подчеркиваются карандашом двумя чертами: прописные снизу, строчные сверху ($\underline{\underline{P}}$, $\overline{\overline{p}}$; $\underline{\underline{S}}$, $\overline{\overline{s}}$). Латинские буквы подчеркиваются

волнистой чертой снизу, греческие –красным цветом, полужирные символы –синим.

Индексы и показатели степени следует писать четко, ниже или выше строки, и отчеркивать дужкой (\frown для нижних индексов и \smile для верхних) карандашом. Цифра 0 (ноль), а также сокращения слов в индексах подчеркиваются прямой скобкой $\underline{\quad}$.

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} , \mathfrak{F} , \mathbb{Z} , \mathbb{P} , \mathbb{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: РД 153-34.0-03.298-2001. Введ. с 01.05.2001. – М., 2002. – 91с.

ГОСТ 7.80-2000. Библиографическая запись. Заголовок. Общие требования и правила составления. Введ. 2001-07-01. М., 2000. 7с.

Общая схема описания статей из журналов:

Фамилия И. О. автора статьи. Название статьи // Название журнала. – Год. – №. С.

Статья с одним автором:

Волков А. А. Метод принудительного деления полосы частот речевого сигнала // Электросвязь. 2010. – № 11. – С. 48-49.

Статья с тремя авторами:

Росляков А., Абубакиров Т., Росляков Ал. Системы поддержки операционной деятельности провайдеров услуг VPN // Технологии и средства связи. 2011. – № 2. – С. 60-62.

Статья с четырьмя и более авторами:

Сверхширокополосные сигналы для беспроводной связи / Ю. В. Андреев, А. С. Дмитриев, Л. В. Кузьмин, Т. И. Мохсени // Радиотехника. – 2011. – № 8. – С. 83-90.

Общая схема описания электронного документа:

ЗАГОЛОВОК (фамилия, инициалы авторов) ОСНОВНОЕ ЗАГЛАВИЕ

ОБЩЕЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА [Электронный ресурс]

СВЕДЕНИЯ, ОТНОСЯЩИЕСЯ К ЗАГЛАВИЮ : справочник

СВЕДЕНИЯ ОБ ОТВЕТСТВЕННОСТИ / под ред. И.И. Бун

МЕСТО ИЗДАНИЯ ГОРОД

ИМЯ ИЗДАТЕЛЯ

ДАТА ИЗДАНИЯ

ПРИМЕЧАНИЯ

1. Смирнов А.И. Информационная глобализация и Россия [Электронный ресурс]: вызовы и возможности. – М., 2005. 1 CD-ROM.

**Описание ресурсов удаленного доступа (интернет-ресурсы)
описание сайта:**

Название сайта [Электронный ресурс]: сведения, относящиеся к заглавию / сведения об ответственности (это

В конце абзаца текста в квадратных скобках [3, с. 25]
3 номер источника в списке литературыс. 25 номер страницы.

Статьи, оформленные с нарушением перечисленных выше правил, редакцией не рассматриваются.

Образец:

ЛИТЕРАТУРОВЕДЕНИЕ

Научная статья
УДК 81'38

СТИЛИСТИЧЕСКОЕ СВОЕОБРАЗИЕ ПОВЕСТИ А.С. ПУШКИНА «КАПИТАНСКАЯ ДОЧКА»

*Иван Иванович Иванов*¹, *Иван Иванович Сидоров*²

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

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

¹*ivanov@mail.ru*

²*nova8@mail.ru*

Аннотация. В статье проводится стилистический анализ повести А.С. Пушкина «Капитанская дочка», исследуются уникальные стилистические особенности произведения. Анализ текста с точки зрения языковых и стилистических приемов позволяет раскрыть особенности художественного исполнения и языкового мастерства. Исследование фокусируется на использовании лексических оборотов, фразеологизмов, художественных приемов, а также на роли стилистики в создании образов. Результаты анализа помогают более глубоко понять и оценить вклад А.С. Пушкина в развитие русской литературы, а также выдвинуть новые исследовательские гипотезы относительно структуры и смысла «Капитанской дочки».

Ключевые слова: А.С. Пушкин, Капитанская дочка, стилистический прием, языковое мастерство, повесть

Для цитирования: Иванов И.И., Сидоров И.И. Стилистическое своеобразие повести А.С. Пушкина «Капитанская дочка» // Вестник Башкирского государственного педагогического университета им. М. Акмуллы. Серия: Филологические науки. 2024. № 1. С.

LITERARY STUDIES

Original article

THE STYLISTIC UNIQUENESS OF THE NOVELLA "THE CAPTAIN'S DAUGHTER" BY A.S. PUSHKIN

*Ivan I. Ivanov*¹, *Ivan I. Sidorov*²

Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст
Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст Текст

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Мардаева Т. В. Культурологический контекст изучения философской повести-притчи Ричарда Баха «Чайка по имени Джонатан Ливингстон» в школе // Известия Самарского научного центра РАН. Самара, 2016. – Т. 18. – № 2 (2). – С. 181-183.
2. Никулин К. А. Поэтика художественного текста: учебно-методическое пособие. – Уфа: Изд-во БГПУ, 2024. – 258 с.
3. Bach R. Jonathan Livingston Seagull. London: Element, 2020. – 56 p.

REFERENCES

1. Mardaeva T. V. Kulturologicheskyy kontekst izucheniya filosofskoy povesti-pritchi Richarda Bacha Chaika to imeni Jonathan Livingston” [Cultural context of studying the philosophical tale of Richard Bach's “Jonathan Livingston Seagull” in school] // Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN. Samara, 2016. – Vol. 18. – No. 2 (2). – pp. 181-183.
2. Nikulin, K. A. Poetika ahudozhestvennogo teksta: uchebno-metodicheskoe posobie [Poetics of the English-language artistic text: a study guide]. – Ufa: BGPU Publishing, 2016. – 258 p.
3. Bach R. Jonathan Livingston Seagull. London: Element, 2003. – 56 p.

Информация об авторах

И.И. Иванов – аспирант;

И.И. Сидоров – кандидат филологических наук, доцент.

Information about the authors

I.I. Ivanov – graduate student;

I.I. Sidorov – Candidate of Science (Philology), Associate Professor.

Статья поступила в редакцию 00.00.2024; принята к публикации 00.00.2024.

The article was submitted 00.09.2024; accepted for publication 00.00.2024.

**ВЕСТНИК
БАШКИРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО
ПЕДАГОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
им. М. АКМУЛЛЫ**

16 +

Серия: Естественные науки.

**Редакция не всегда разделяет мнение авторов.
Статьи публикуются в авторской редакции.**

Лиц. на издат. деят. Б848421 от 03.11.2000 г.

Компьютерный набор.

Гарнитура Times.

Формат 70×108/16

Тираж 500 экз.