



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ КОМПЛЕКСНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. Х.И. ИБРАГИМОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
KN. IBRAGIMOV COMPLEX INSTITUTE OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES (CI RAS)

**Вестник КНИИ РАН.  
Серия «Естественные и технические науки»**

**ВЕСТНИК  
КНИИ РАН**

•2023•№4(15)•

**№ 4 (15) 2023**

**ISSN 2949-6128**

Научный журнал

**ВЕСТНИК КНИИ РАН. СЕРИЯ  
«ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ»**

*Посвящен Десятилетию науки и технологий*

Scientific journal

**BULLETIN CI RAS. SERIES  
«NATURALAND TECHNICAL SCIENCES»**

*Dedicated to the Decade of Science and Technology*

УДК 05  
ББК 95  
В 387

**ISSN 2949-6128**

**Вестник КНИИ РАН. Серия  
«Естественные и технические науки»**

---

**Учредители журнала:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Комплексный научно-исследовательский институт им Х. И. Ибрагимова РАН

Издается с 2020 года

Периодичность: 4 раза в год

**Founders of the magazine:**

Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences

Published since 2020

Frequency: 4 times in year

Издание зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций.

Свидетельство о регистрации

Эл № ФС77-83326 от 19.05.2022 года

Журнал включен в РИНЦ

Адрес редакции/издателя: 364051,

ул. Вахи Алиева (Старопромысловское шоссе) д. 21 а), г. Грозный

<http://kniiranvestnik.ru/?i=1>

e-mail: [vestnik\\_kniiran@mail.ru](mailto:vestnik_kniiran@mail.ru)

### Главный редактор

**Батаев Д.К.-С.**, д.т.н., академик Академии наук ЧР, директор Комплексного научно-исследовательского института им. Х. И. Ибрагимова РАН.

### Заместители главного редактора

**Осмаев А.Д.**, д.и.н., член-корреспондент Академии наук ЧР, зам. директора Комплексного научно-исследовательского института им. Х. И. Ибрагимова РАН.

**Ибрагимов Канта Х.**, д.э.н., академик Академии наук ЧР, зам. директора Комплексного научно-исследовательского института им. Х. И. Ибрагимова РАН.

### Ответственный секретарь

**Махаев М.Р.**, PhD, академик Международной академии наук МАНЭБ, ведущий научный сотрудник Комплексного научно-исследовательского института им. Х. И. Ибрагимова РАН.

### Редакционная коллегия

**Автаева Т.А.**, к.б.н., ведущий научный сотрудник отдела биологических исследований Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН.

**Батукаев А.А.**, д.с.-х.н., заведующий лабораторией виноградарства Чеченского научно-исследовательского института сельского хозяйства.

**Гаплаев М.Ш.**, д.с.-х.н., директор Чеченского научно-исследовательского института сельского хозяйства.

**Дадашев Р.Х.**, д. ф.-м.н., академик Академии наук ЧР, главный научный сотрудник Комплексного научно-исследовательского института им. Х. И. Ибрагимова РАН.

**Джамбулатов Р.С.**, к.ф.-м.н., заведующий отделом физико-математических исследований, ученый секретарь Комплексного научно-исследовательского института им. Х. И. Ибрагимова РАН.

**Даукаев А.А.**, д. г.-м.н., заведующий отделом проблем топливно-энергетического комплекса и рационального природопользования Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН.

**Забураева Х.Ш.**, д.г.н., главный научный сотрудник отдела проблем топливно-энергетического комплекса и рационального природопользования Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН.

**Ибрагимов Кюри Х.**, д.с.-х.н., главный научный сотрудник лаборатории социально-политических исследований Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН.

**Мажиев Х.Н.**, д.т.н., заведующий кафедрой «Строительные конструкции» Грозненского государственного нефтяного технического университета имени академика М.Д. Миллионщикова.

**Мицаев Ш.Ш.**, д.вет.н., заведующий лабораторией ветеринарной медицины Чеченского научно-исследовательского института сельского хозяйства.

**Тайсумов М.А.**, д.б.н., вице-президент Академии наук Чеченской Республики.

**Умаров М.У.**, д.б.н., заведующий отделом биологии и экологии Академии наук Чеченской Республики.

**Умхаева З.С.**, д.ф.-м.н., заведующая отделом материаловедения Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН.

**Хасбулатова З.С.**, д.х.н., заведующая кафедрой химии и методики ее преподавания Чеченского государственного педагогического университета.

### **Editor in chief**

**Bataev D.K.-S.**, doctor of technical sciences, Director of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

### **Deputy editor**

**Osmaev A.D.**, doctor of historical sciences, Deputy Director of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Ibragimov Kanta. Kh.**, doctor of economics sciences, Deputy Director of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

### **Executive Secretary**

**Makhaev M.R.**, doctor of philosophy (PhD), head of the laboratory of philology and cultural Studies of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

### **Editorial Board**

**Avtaeva T.A.**, candidate of biological sciences, leading researcher of the Department of biological sciences of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Batukaev A.A.**, doctor of agricultural sciences, head of the Laboratory of Viticulture of the Chechen research Institute of agriculture.

**Gaplaev M.Sh.**, doctor of agricultural sciences, director of the Chechen research Institute of agriculture.

**Dadashev R.Kh.**, doctor of physical and mathematical sciences, academician of the Academy of Sciences of the Chechen Republic, Chief Scientific Officer of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Dzhambulatov R.S.**, candidate of physical and mathematical sciences, head of the Department of physical and mathematical research, scientific secretary of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Daukaev A.A.**, doctor of geological and mineralogical sciences, head of the Department of problems of the fuel and energy complex of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Zaburaeva Kh.Sh.**, doctor of geographical sciences, chief scientific worker of Department of problems of fuel and energy complex of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Ibragimov Curie Kh.**, doctor of agricultural sciences, chief researcher of the laboratory of social and political research of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Mazhiev Kh.N.**, doctor of technical sciences, head of the Department of "Building structures" of the Grozny State Oil Technical University by Acad. M.D. Millionshikov

**Mitsaev Sh.Sh.**, doctor of veterinary sciences, head of the laboratory of veterinary medicine of the Chechen research Institute of agriculture.

**Soltakhanov Sh.Kh.**, doctor of physical and mathematical sciences, Professor of the Department of Applied mathematics and computer technologies of the Chechen state University.

**Taisumov M.A.**, doctor of biological sciences, vice-president of the Academy of Sciences of the Chechen Republic.

**Umarov M.U.**, doctor of biological sciences, head of the Department of biology and Ecology of the Academy of Sciences of the Chechen Republic.

**Umkhaeva Z.S.**, doctor of physical and mathematical sciences, head of the department of materials science of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences.

**Khasbulatova Z.S.**, doctor of chemical sciences, head of the Department of chemistry and methods of teaching of the Chechen state pedagogical University.

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Гасанов Ариф Гасан оглу, Алиев Санан Самед оглу,  
Аюбов Ильгар Гаджи оглу, Гурбанова Мая Махмуд гызы**  
ИЗОМЕРЫ ТЕТРАГИДРОДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА:  
ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭНДО-ИЗОМЕРА В ЭКЗО-ИЗОМЕР 12
- Исаев Ниджат Закария оглу, Гусейнова Лала Ниязи гызы**  
ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ЯНТАРНОЙ  
КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ 27
- Гусейнов Гасым Зульфали оглу, Гасанов Арфи Гасан оглу,  
Гурбанова Фидан Сахиб гызы**  
НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ  
ТИОЛ-ЕНОВЫХ РЕАКЦИЙ 41
- Ганбарова Фатима Д., Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу оглу**  
ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ  
СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ 52
- Агамалиева Дурна Бабек гызы, Бабаева Вафа Гидаят гызы**  
ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛОВ В СИНТЕЗЕ  
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ 63
- Мехдиева Лала Ашраф гызы, Мамедова Парвин Шамхал гызы,  
Бабаев Эльбей Расим оглу**  
ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВ 71
- Расулов Чингиз Князь оглу, Гейдарли Гюнай Заман гызы,  
Гасанова Гюльшан Джаббар гызы, Исмайлова Арзу Сархан гызы**  
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ  
ФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ 80

### ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Абдуллаев Рамзан Магомедович,  
Абдуллаев Магомед Абдул-Вахабович,  
Абдуллаев Абухан Магомедович**  
ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ  
С ДОБАВКОЙ НАНОПОРОШКА КРЕМНИЯ 89
- Гайрбеков Сайд-Магомед Сайд-Эминович,  
Мажиев Майрбек Хасанович, Шахабов Шерван Илесович,  
Радуев Ибрагим Алиханович,**



**Чагаев Имран Висрадиевич, Мажиева Амина Хасановна,  
Межидов Леча Юнусович, Мажиев Казбек Хасанович,  
Мажиев Аслан Хасанович**  
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ  
ПРИ ГОРОДСКОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ НА СЕЙСМООПАСНЫХ  
ТЕРРИТОРИЯХ 99

**Гайрбеков Сайд-Магомед Сайд-Эминович,  
Мажиев Майрбек Хасанович,  
Шахабов Шерван Илесович,  
Радиев Ибрагим Алиханович,  
Чагаев Имран Висрадиевич,  
Мажиева Амина Хасановна, Межидов Леча Юнусович,  
Мажиев Казбек Хасанович, Татарханов Хаваж Алиевич,  
Мажиев Аслан Хасанович**  
ЦИФРОВИЗАЦИЯ ГОРОДСКОГО СТРОИТЕЛЬСТВА И ХОЗЯЙСТВА 105

#### **БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**Бисултанова Зура Исановна, Джамбетова  
Петимат Махмудовна**  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМОРФИЗМЫ  
ГЕНОВ РЕПАРАЦИИ КАК БИОМАРКЕРЫ РИСКА РАЗВИТИЯ РМЖ 111

#### **ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ**

**Ковтун А.П., Умхаева З.С., Алиев И.М.**  
ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК BSN НА ПОДЛОЖКАХ  
MgO(001) В ЁМКОСТНОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ 120

#### **НАУКИ О ЗЕМЛЕ**

**Даукаев Арун Абалханович, Бачаева Тумиша Хамидовна,  
Даукаев Аслан Арунович**  
ИЗВЕСТНЯКОВЫЙ ПОЯС СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО  
КАВКАЗА: ОСОБЕННОСТИ ТЕКТОНИКИ И ИСТОРИЯ  
ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ 127

## CONTENTS

### CHEMICAL SCIENCES

<b>Gasanov Arif Gasan, Aliyev Sanan Samed, Ayyubov Ilqar Hadji, Gurbanova Maya Maxmud</b> ISOMERS OF TETRAHYDRODICYCLOPENTADIENE: CONVERSION OF <i>ENDO</i> -ISOMER TO <i>EXO</i> -ISOMER	12
<b>Isayev Nidjat Zakariyya, Aliyev Lala Samed</b> CORROSION INHIBITORS BASED ON SUCCINIC ACID AND ITS DERIVATIVES	27
<b>Guseynov Gasym Zulfali, Gasanov Arif Gasan, Gurbanova Fidan Sahib</b> SOME AREAS OF APPLICATION OF THIOL-ENE REACTIONS	41
<b>Qambarova Fatima D., Mammadbayli Eldar Huseynqulu</b> ORGANIC ACIDS AS PLANT GROWTH STIMULATORS	52
<b>Agamaliyeva Durna Babek, Babayeva Vafa Hidayat</b> IMIDAZOLE DERIVATIVES IN SYNTHESIS OF ANTIBACTERIAL DRUGS	63
<b>Mehdiyeva Lala Ashraf, Mammadova Parvin Shamxal, Babayev Elbey Rasim</b> MAIN FIELD OF APPLICATION OF AZOMETHINES	71
<b>Rasulov Chingiz Knyaz, Heydarli Gunay Zaman, Gasanova Gulshen Jabbar, A.S. Ismayilova Arzu Sarhan</b> SOME REGULARITIES OF THE ACYLATION REACTION OF PHENOLS AND THEIR DERIVATIVES	80

### TECHNICAL SCIENCES

<b>Abdullaev Ramzan Magomedovich, Abdullaev Magomed Abdul-Vakhabovich, Abdullaev Abukhan Magomedovich</b> BASIC PROPERTIES OF CEMENT STONE WITH THE ADDITIVE OF SILICON NANOPOWDER	89
<b>Gairbekov Said-Magomed Said-Eminovich, Mazhiev Mayrbek Khasanovich, Shakhobov Shervan Ilesovich, Raduev Ibragim Alikhanovich, Chagaev Imran Visradievich, Mazhieva Amina Khasanovna, Mezhidov Lecha Yunusovich, Mazhiev Kazbek Khasanovich, Mazhiev Aslan Khasanovich</b>	

COMPARATIVE ANALYSIS OF DESIGN SOLUTIONS FOR URBAN CONSTRUCTION IN EARTHQUICK AREAS	99
<b>Gairbekov Said-Magomed Said-Eminovich, Mazhiev Mayrbek Khasanovich, Shakhabov Shervan Ilesovich, Raduev Ibragim Alikhanovich, Chagaev Imran Visradievich, Mazhieva Amina Khasanovna, Mezhidov Lecha Yunusovich, Mazhiev Kazbek Khasanovich, Tatarkhanov Khavazh Alievich, Mazhiev Aslan Khasanovich</b> DIGITALIZATION OF URBAN CONSTRUCTION AND ECONOMY	105
<b>BIOLOGICAL SCIENCES</b>	
<b>Bisultanova Zura Isanovna, Dzhambetova Petimat Makhmudovna, Jamalova Aishat Zeudievna</b> FUNCTIONAL POLYMORPHISMS OF REPAIR GENES AS BIOMARKERS OF BREAST CANCER RISK	111
<b>PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES</b>	
<b>Kovtun Anatoly Pavlovich, Umkhaeva Zargan Saipudinovna, Aliev Islam Magomedovich</b> FORMATION OF BSN FILMS ON MgO (001) SUBSTRATES IN CAPACITIVE HIGH-FREQUENCY DISCHARGE	120
<b>SCIENCE OF EARTH</b>	
<b>Daukaev Arun Abalkhanovich, Bachaeva Tumisha Khamidovna, Daukaev Aslan Arunovich</b> LIMESTONE BELT OF THE NORTHEASTERN CAUCASUS: FEATURES OF TECTONICS AND HISTORY OF GEOLOGICAL DEVELOPMENT	127

УДК 547.541.3, 547.542.7

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2023.15.4.001

**ИЗОМЕРЫ ТЕТРАГИДРОДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА:  
ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭНДО-ИЗОМЕРА В ЭКЗО-ИЗОМЕР**

© Гасанов Ариф Гасан оглу (а), Алиев Санан Самед оглу (b)  
Аюбов Ильгар Гаджи оглу (с), Гурбанова Мая Махмуд гызы (d)

- (a) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, заведующий, доктор химических наук, [aqasanov@mail.ru](mailto:aqasanov@mail.ru), Баку
- (b) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, [aqasanov@mail.ru](mailto:aqasanov@mail.ru), Баку
- (c) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, главный научный сотрудник, доктор химических наук, [ilgar.ayyubov@mail.ru](mailto:ilgar.ayyubov@mail.ru), Баку
- (d) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, [maya54@mail.ru](mailto:maya54@mail.ru), научный сотрудник, Баку

**Аннотация.** В представленной работе показаны результаты исследований в области реакции изомеризации *эндо*-изомера тетрагидродициклопентадиена в *экзо*-изомер в присутствии различных каталитических систем. Эти изомеры двумя стерическими формами тетрагидродициклопентадиена, который обычно получают гидрированием дициклопентадиена. Интерес к этому процессу обусловлен тем, что *экзо*-изомер тетрагидродициклопентадиена является востребованным компонентом топлив и находит весьма широкое применение в топливной промышленности.

**Ключевые слова:** дициклопентадиен, тетрагидродициклопентадиен, *эндо*- и *экзо*-изомеры, гидрирование, реактивные топлива.

**ISOMERS OF TETRAHYDRODICYCLOPENTADIENE:  
CONVERSION OF ENDO-ISOMER TO EXO-ISOMER**

© Gasanov Arif Gasan (a), Aliyev Sanan Samed (b),  
Ayyubov Ilqar Hadji (c), Gurbanova Maya Maxmud (d)

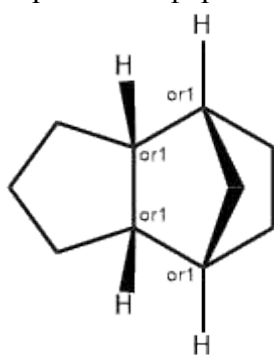
- (a) Doctor of chemical sciences, head of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, [aqasanov@mail.ru](mailto:aqasanov@mail.ru), Baku.
- (b) Doctorant of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, Baku.
- (c) Doctor of chemical sciences, main researcher of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, [ilgar.ayyubov@mail.ru](mailto:ilgar.ayyubov@mail.ru), Baku.

(d) Researcher of laboratory «Cycloolefins» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, Azerbaijan, [maya54@mail.ru](mailto:maya54@mail.ru), Baku.

**Abstract.** The presented work shows the results of research in the field of isomerization of the *endo*-isomer of tetrahydrodicyclopentadiene into the *exo*-isomer in the presence of various catalytic systems. These isomers are two steric forms of tetrahydrodicyclopentadiene, which is usually prepared by hydrogenation of dicyclopentadiene. Interest in this process is due to the fact that the *exo*-isomer of tetrahydrodicyclopentadiene is a sought-after component of fuels and is widely used in the fuel industry.

**Key words:** dicyclopentadiene, tetrahydrodicyclopentadiene, *endo*- and *exo*-isomers, hydrogenation, jet fuels.

Тетрагидродициклопентадиен является продуктом гидрирования дициклопентадиена. Это соединение имеет две стерические формы: *эндо*- и *экзо*-ТГДЦПД.



*эндо*-тетрагидродициклопентадиен

*Эндо*-ТГДЦПД представляет собой порошкообразное вещество белого цвета и обладает следующими физико-химическими свойствами: температура плавления 75<sup>0</sup>С, температура кипения 192<sup>0</sup>С, плотность 0,976 г/см<sup>3</sup>, хорошо растворяется в метаноле. Обычно его получают по следующей методике. В реактор емкостью 100 мл добавляют 50% по массе 50 мл раствора дициклопентадиена (ДЦПД) и добавляют 1,0 г 5% Pd/АС катализатора. Реакцию проводят при температуре 140<sup>0</sup>С в течение 5 часов по схеме:



*Экзо*-ТГДЦПД получают изомеризацией *эндо*-ТГДЦПД в присутствии различных катализаторов:



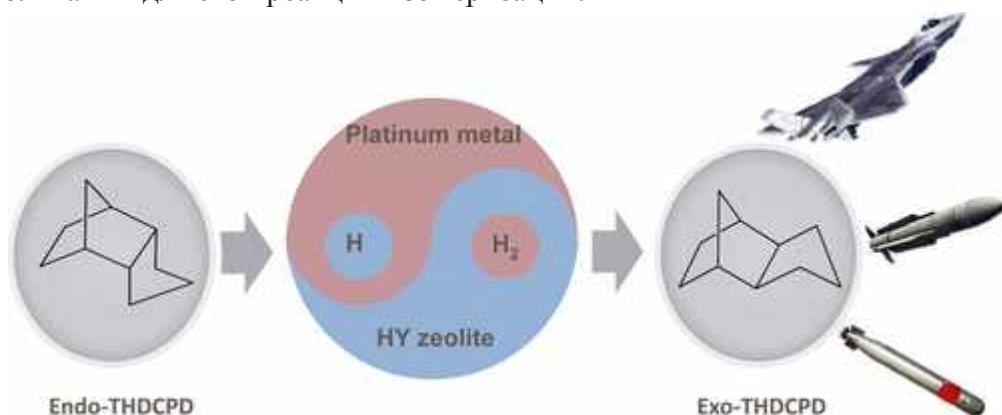
*экзо*-тетрагидродициклопентадиен

Так, в патенте [1] предложен способ изомеризации *эндо*-гидрированного дициклопентадиена с образованием соответствующего *экзо*-изомера с использованием стабильного

перекачиваемого жидкого катализатора на основе галогенида алюминия, который включает стадии: 1) получения первого раствора, содержащего гидрированное соединение дициклопентадиена, растворенного в углеводородном растворителе, 2) добавление соразтворителя к первому раствору с образованием второго раствора, 3) добавление галогенида алюминия ко второму раствору и изомеризацию гидрированного дициклопентадиенового соединения в присутствии растворенного галогенида алюминия, который действует как катализатор для получения соответствующего *экзо*-изомера.

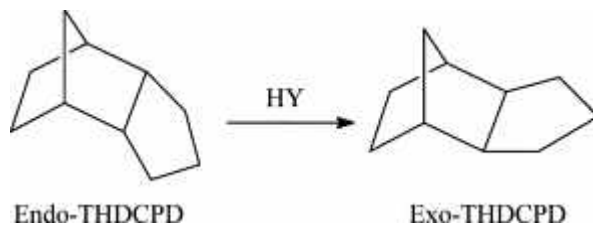
Изобретение [2] раскрывает метод синтеза *экзо*-ТГДЦПД, включающий каталитическое гидрирование дициклопентадиена (ДЦПД) в атмосфере водорода с получением продукта первичного гидрирования, после чего катализатор гидрирования подвергается восстановительно-активационной обработке; затем первичный продукт гидрирования подвергают реакции вторичного гидрирования с получением вторичного продукта гидрирования и последующей реакции изомеризации продукта вторичного гидрирования с получением *экзо*-ТГДХПД при катализе безводным  $AlCl_3$ . Метод отличается высокой каталитической активностью, хорошей селективностью и длительным сроком службы катализатора.

Быстрая дезактивация, вызванная серьезным образованием кокса, является серьезной проблемой при каталитической изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) в *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТГДЦПД) на цеолите HY. Чтобы подавить образование кокса в процессе изомеризации, обычный цеолит HY был модифицирован Pt в концентрации 0,3 мас.% [3]. Затем гидроизомеризацию *эндо*-ТГДЦПД в *экзо*-ТГДЦПД оценивали в реакторе с неподвижным слоем. Каталитическая стабильность Pt/HY была значительно улучшена по сравнению со стабильностью цеолита HY. Катализатор Pt/HY обеспечивал 97% конверсию *эндо*-ТГДЦПД и селективность 96% по *экзо*-ТГДЦПД без дезактивации через 100 часов. Кроме того, на основе результатов анализа кокса предложен механизм образования кокса на цеолите HY в процессе изомеризации. Было указано, что кокс образуется в результате олигомеризации и конденсации олефиновых частиц, которые возникают в результате реакции  $\beta$ -разрыва или реакции гидридного переноса промежуточных продуктов. Меньшее образование кокса по сравнению с Pt/HY было объяснено меньшим количеством предшественников кокса, которые можно было гидрировать активированным  $H_2$  на участках Pt. Таким образом, Pt на Pt/HY и  $H_2$  были двумя решающими факторами в эффективном повышении каталитической стабильности цеолита HY для этой реакции изомеризации.



Изучено получение *экзо*-тетрагидродициклопентадиена изомеризацией *эндо*-тетрагидродициклопентадиена на катализаторе  $\text{AlCl}_3$  [4]. Исследовано влияние растворителей, загрузок катализатора, количества растворителя и времени реакции. Оптимальные условия работы были получены следующим образом:  $n(\text{CH}_2\text{Cl}_2): n(\text{эндо-тетрагидродициклопентадиен}) = 0,8$ ; загрузка катализатора = 20%; время реакции = 3 часа. Конверсия 97,12% и селективность 99,28% были достигнуты в оптимальных условиях.

В работе [5] представлены результаты каталитической *эндо*- и *экзо*-изомеризации тетрагидродициклопентадиена. Было протестировано несколько цеолитов и исследовано влияние температур прокаливания, соотношения  $\text{Si}/\text{Al}$  и катионов цеолитов на реакцию. Результаты показали, что цеолиты HY более активны, чем другие цеолиты и цеолиты Y с другими катионами, из-за большого размера пор и относительно высокой кислотности. Из всех цеолитов HY с различным содержанием  $\text{Si}/\text{Al}$  лучше всего подходит H-USY. С одной стороны, H-USY содержит больше умеренных кислот, чем другие. С другой стороны, высокая термическая стабильность H-USY делает его подходящим выбором для переработки катализаторов. Во всех протестированных цеолитах благоприятным оказался H-USY, прокаленный при  $450^\circ\text{C}$ . Регенерация H-USY не выявила снижения выхода *экзо*-изомера, хотя имела лучшую *экзо*-селективность.



Изучен синтез *экзо*-тетрагидродициклопентадиена (*экзо*-ТГДЦПД) в ионных жидкостях [6]. Ионные жидкости были приготовлены из хлорида алюминия и галогенида диалкилимидазолия или галогенида алкилпиридиния и использованы при изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) в качестве катализатора и растворителя. Изучено влияние условий реакции, таких как температура реакции, время реакции и количество ионной жидкости, на конверсию *эндо*-ТГДЦПД и выход *экзо*-ТГДЦПД. Результаты показывают, что конверсия *эндо*-ТГДЦПД составляет 100% в различных ионных жидкостях. Выход *экзо*-ТГДЦПД составляет 98,3% в смеси 1,3-диалкилимидазолийхлорид/хлорид алюминия ( $n(\text{AlCl}_3):n([\text{bmim}]\text{Cl})=1,5$ ) при  $50^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Выход *экзо*-ТГДЦПД составляет 97,8. % в хлориде 1-бутилпиридиния/хлориде алюминия ( $n(\text{AlCl}_3):n([\text{bpy}]\text{Cl})=1,8$ ) при  $50^\circ\text{C}$  в течение 3 часов.

Сообщается [7], что *экзо*-тетрагидродициклопентадиен получают из *эндо*-тетрагидродициклопентадиена реакцией изомеризации в присутствии кислой ионной жидкости. Изомеризация *эндо*-тетрагидродициклопентадиена дает конверсию реакции и селективность выше 99%. Кроме того, используемая ионная жидкость экологически безопасна и подлежит вторичной переработке. Ниже показаны использованные в работе типы ионных жидкостей:

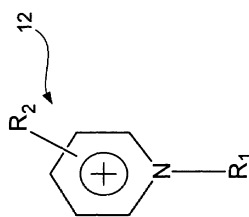
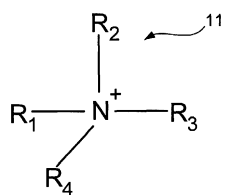


FIG.1B

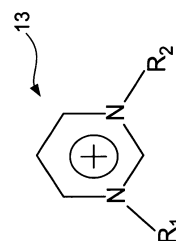


FIG.1C

Экзо-тетрагидродициклопентадиен (экзо-ТГДЦПД: экзо-трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан) характеризуется низкой токсичностью, низкой температурой замерзания (-79 °С), низкой вязкостью, удовлетворительной стабильностью при длительном хранении и большим объемным содержанием энергии или теплотворной способностью. Его можно широко использовать в качестве прокатного масла, порошков смолы, смазочных масел и растворителя для красок, разбавителя для поверхностно-активных веществ, воска и моющих средств для полупроводников. Более того, экзо-ТГДЦПД является основным компонентом высокоэнергетического топлива, называемого JP-10 — широко используемое топливо для небольших ракет. В настоящее время экзо-ТГДЦПД коммерчески производится в двухэтапном процессе. На первом этапе дициклопентадиен (ДЦПД) гидрируется в эндо-ТГДЦПД либо периодически, либо реактор непрерывного действия. На втором этапе эндо-ТГДЦПД изомеризуется в экзо-ТГДЦПД в реакторе периодического действия, катализируемом кислотами. В результате очевидных недостатков жидких кислот и хлорида алюминия, последние работы посвящены цеолитам и гетерополикислотам для реакции второй стадии. В этой работе [8] описан одноэтапный процесс преобразования ДЦПД в экзо-ТГДЦПД в непрерывно-проточном реакторе с неподвижным слоем, впервые использованный на основе разработка высокоэффективного бифункционального катализатора.

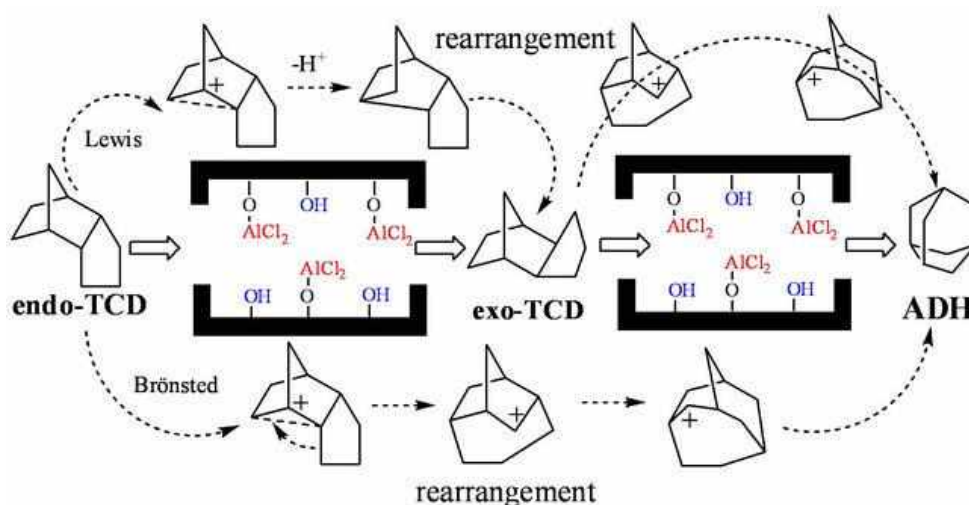
Осуществлен синтез экзо-тетрагидродициклопентадиена (экзо-ТГДЦПД) – высокоэнергетического топлива, включающий двухстадийный и одностадийный методы [9]. В двухстадийном методе синтеза экзо-ТГДЦПД эндо-тетрагидродициклопентадиен (эндо-ТГДЦПД) сначала получали гидрированием дициклопентадиена (ДЦПД), а затем проводили изомеризацию эндо-ТГДЦПД. В одностадийном методе получения экзо-ТГДЦПД в качестве сырья также использовали ДЦПД, а гидрирование и изомеризацию проводили одновременно. Для двухстадийного метода подробно обсуждены типы и ход исследований катализаторов изомеризации эндо-ТГДЦПД. Рассмотрены исследования катализаторов для одностадийного метода. Было предсказано, что направлением исследований в будущем станет разработка экологически чистых, высокоактивных и высокостабильных катализаторов одностадийного синтеза экзо-ТГДЦПД.

Экзо-тетрагидродициклопентадиен (экзо-ТГДЦПД) является важным высокоэнергетическим топливом. Для приготовления цеолитных катализаторов НВ с различным содержанием SiW использовали кремневольфрамовую кислоту (SiW), иммобилизованную на цеолите Н-типа (НВ) при комнатной температуре [10]. Каталитические характеристики катализаторов исследовали при получении экзо-ТГДЦПД путем изомеризации эндо-тетрагидродициклопентадиена (эндо-ТГДЦПД). Свойства катализаторов характеризовали методами РФА, температурно-программированной десорбции аммиака (NH<sub>3</sub>-TPD), ИК-Фурье и N<sub>2</sub>-адсорбции. SiW был высокодисперсным на поверхности цеолита НВ, а катализатор 10% SiW/НВ-цеолит имел самую высокую степень слабой кислотности среди всех цеолитных



катализаторов SiW/H $\beta$ . Исследовано влияние различных факторов на реакцию изомеризации. При температуре реакции 240°C, соотношении *n*-(циклогексан)/*n*(эндо-ТГДЦПД) 10, соотношении *m*(катализатор)/*m*(эндо-ТГДЦПД) 0,3, начальном давлении 1,0 МПа и времени реакции 1,5 ч в присутствии 10% катализатора SiW/H $\beta$ , прокаленного при 400 °С, конверсия эндо-ТГДЦПД достигала 92,0%, при этом выход экзо-ТГДЦПД составил 51,0%.

Два цеолита, такие как H $\beta$  и HY, и мезопористый HMSCM-41 использовались в качестве носителей для иммобилизации AlCl<sub>3</sub> для исследования изомеризации эндо-тетрагидродикалопентадиена (эндо-ТГДЦПД) [11]. Изучены зависимости пористой структуры и кислотности поверхности иммобилизованных AlCl<sub>3</sub> катализаторов от активности и селективности. Согласно исследованиям характеристик, большой диаметр пор и сильные кислотные центры нанесенных катализаторов способствовали высокой конверсии эндо-ТГДЦПД. В частности, более сильные кислотные центры Льюиса, по-видимому, ответственны за более высокую селективность в отношении экзо-ТГДЦПД, а более сильные кислотные центры Бренстеда имели решающее значение для образования адамантана (ADH) посредством дальнейшей изомеризации экзо-ТГДЦПД.



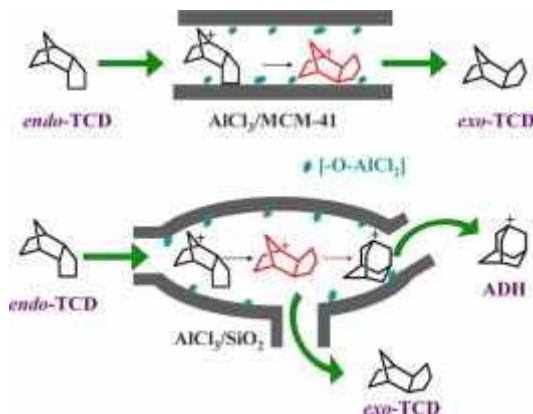
Результаты исследования влияния различных факторов реакции на селективность и выход экзо-ТГДЦПД и адамантана авторы работы представили в табл. 1

**Таблица 1. Влияние режимных параметров на выход и селективность продуктов реакции**

Катализатор	-ра, °С	Конверсия, %	Селективность, %			Выход, %	
			Экзо-ТГДЦПД	Адамантан	Прочие	Экзо-ТГДЦПД	Адамантан
HY	50	0	0	0	0	0	0
H $\beta$	50	0	0	0	0	0	0
HMSCM-41	50	0	0	0	0	0	0
AlCl <sub>3</sub> /HY	50	15,6	98,4	0,8	0,8	15,4	0,1

AlCl <sub>3</sub> /Hβ	50	37,9	95,4	3,1	1,5	36,1	1,2
AlCl <sub>3</sub> /HM CM-41	50	64,4	99,3	0,6	0,1	63,9	0,4
HУ	50	14,8	94,2	2,1	3,7	14,0	0,3
Hβ	50	37,3	88,3	9,8	1,9	33,0	3,7
HMCM- 41	50	0	0	0	0	0	0
AlCl <sub>3</sub> /HУ	50	36,5	85,7	10,9	3,4	31,2	4,0
AlCl <sub>3</sub> /Hβ	50	95,7	71,0	26,8	2,2	67,9	25,6
AlCl <sub>3</sub> /HM CM-41	50	76,3	97,3	2,1	0,6	74,3	1,6

Каталитическую активность AlCl<sub>3</sub>, иммобилизованного на MCM-41, в реакции изомеризации *эндо*-трициклодекана в *экзо*-трициклодекан сравнивали с каталитической активностью AlCl<sub>3</sub>, иммобилизованного на SiO<sub>2</sub> [12]. При 180°C была получена селективность *экзо*-трициклодекана >95,0% по AlCl<sub>3</sub>/MCM-41, тогда как по AlCl<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> она составила только 86,3%. Катализаторы охарактеризовали методами адсорбции N<sub>2</sub>, титрования по Гаммету, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и методами химического анализа. Более слабая кислотность и меньшие по размеру прямые каналы AlCl<sub>3</sub>/MCM-41 придают ему более высокую селективность по отношению к *экзо*-трициклодекану.

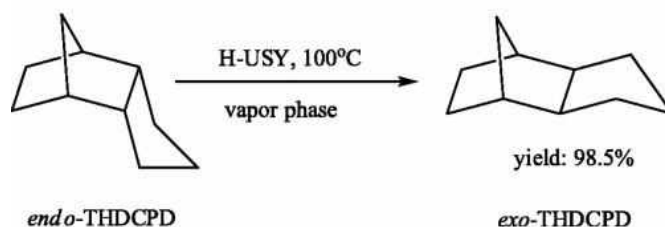


Таким образом, более короткий канал с прямыми порами AlCl<sub>3</sub>/MCM-41 придает ему более высокую селективность по отношению к *экзо*-трициклодекану (*экзо*-ТЦД) и подавляет дальнейшую изомеризацию *экзо*-ТЦД в адамантин (АДГ). Большой размер пор AlCl<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> обуславливает более низкую селективность *экзо*-ТЦД.

В работе [13] получен ряд гетерогенных катализаторов на основе хлоридов различных металлов (AlCl<sub>3</sub>, NbCl<sub>5</sub>, ZnCl<sub>2</sub>), иммобилизованных на силикагеле. Подробно исследована каталитическая активность полученных катализаторов изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) в его *экзо*-изомер (*экзо*-ТГДЦПД, основной компонент топлива JP-10). Физико-химические свойства катализаторов изучали методами СЭМ,

низкотемпературной адсорбции азота,  $\text{NH}_3\text{-TPD}$ . Нанесенный  $\text{AlCl}_3$  продемонстрировал превосходную каталитическую активность и высокую селективность без побочных реакций, таких как скелетная перегруппировка, алкилирование и т. д., тогда как  $\text{NbCl}_5$  и  $\text{ZnCl}_2$ , иммобилизованные на  $\text{SiO}_2$ , показали гораздо меньшую каталитическую активность. Было обнаружено, что добавление алкилгалогенидов, таких как 1,2-дихлорэтан, снижает каталитическую активность. Используя оптимизированную каталитическую систему, изомеризацию *эндо*-ТГДЦПД в *экзо*-ТГДЦПД проводили в мягких условиях ( $50^\circ\text{C}$ ) с высокой скоростью, с конверсией более 98% и селективностью более 99%. Определены термодинамические и кинетические параметры реакции *эндо-экзо*-изомеризации.

Парофазная изомеризация *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТНDCPD) в *экзо*-ТНDCPD на цеолитных катализаторах (НУ, Н-USY, Н $\beta$ , HZSM-5 и HMOR) была изучена как зеленый путь синтеза *экзо*-ТНDCPD [14]. Катализаторы НУ и Н-USY проявили каталитическую активность, а катализаторы Н $\beta$ , HZSM-5 и HMOR — нет. Более высокий выход *экзо*-ТНDCPD был получен на катализаторе Н-USY, чем на катализаторе НУ, что объясняется наличием сильных кислотных центров и мезопор в катализаторе Н-USY. Выход *экзо*-ТГДХПД, полученного с помощью изомеризации в паровой фазе, был лучше, чем выход *экзо*-ТГДХПД, полученный с помощью изомеризации в жидкой фазе. Помимо свойств самого катализатора, на процесс паровой изомеризации *эндо*-ТГДХПД также влияли температура реакции, концентрация *эндо*-ТГДХПД, время контакта и время работы в потоке. В оптимизированных условиях *экзо*-ТГДХПД высокой чистоты (>98 мас.%) был получен непосредственно без каких-либо процессов разделения. Хотя наблюдалась дезактивация катализатора во время работы в потоке, активность можно было легко восстановить путем регенерации на воздухе.



*Экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТГДЦПД), изомер *эндо*-ТГДЦПД, может использоваться в качестве превосходного жидкого топлива с высокой плотностью и низкой вязкостью при низкой температуре [15]. Для изомеризации последних в качестве катализатора использовали  $\text{AlCl}_3$ . Изучено влияние количества катализатора и температуры реакции на скорость реакции, конверсию, выход, селективность и побочный продукт. Содержание сырья, продукта и побочных продуктов анализировали с помощью ГХ. Оптимальные условия реакции:  $80^\circ\text{C}$ , катализатор 3%, время реакции 100 мин, конверсия 94,67%, выход 92,26%, селективность 97,36%. Получено кинетическое уравнение изомеризации *эндо*-ТГДХПД.

Сообщается [16], что *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТНDCPD) является важным топливом с высокой энергетической плотностью, которое может значительно улучшить летно-технические характеристики самолетов. Обычно его получают в результате изомеризации *эндо*-ТГДЦПД с использованием экологически опасного  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора. В этой работе цеолиты использовались в качестве катализатора для разработки

экологически чистого процесса производства *экзо*-ТГДЦПД. Среди протестированных цеолитов наиболее активными оказались цеолиты Y-типа с более крупными порами. HUSY был более эффективен, чем HSSY, из-за обилия слабокислотных центров. Добавление фтора может подавлять среднюю кислоту и увеличивать слабую кислоту, повышая селективность к *экзо*-ТГДЦПД. Оптимальные условия реакции были следующими: 6,6% F/HSSY в качестве катализатора, температура 195°C, процентное содержание катализатора 20%. В этом случае конверсия *эндо*-ТГДЦПД составила 94,0%, а селективность по *экзо*-ТГДЦПД - 98,4%.

В реакторе периодического действия изучена изомеризация *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (ТГДЦПД) в *экзо*-ТГДЦПД на катализаторе  $AlCl_3$  [17]. Исследовали влияние температуры, загрузки катализатора, типа и количества растворителя на скорость изомеризации. В условиях устранения как внутренних, так и внешних диффузионных эффектов создана кинетическая модель и разработаны параметры модели. Результаты показали, что *эндо*-*экзо*-изомеризацию ТГДЦПД можно рассматривать как реакцию первого порядка. Энергия активации  $E_0$  и предэкспоненциальный коэффициент, полученные из графика Аррениуса, составляют 116 кДж/моль и  $3,39 \times 10^{13}$  соответственно. Результаты моделирования хорошо согласовались с экспериментальными данными.

Проведено исследование реакции изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена и *эндо*-тетрагидроди(метилциклопентадиена) с использованием гетерополикислотного катализатора [18]. *Экзо*-соединение получали из *эндо*-соединения реакцией изомеризации. Чтобы решить проблему хлорида алюминия в качестве катализатора изомеризации, была предпринята попытка применения гетерополикислоты. При использовании гетерополикислоты типа Кеггина каталитическая активность оказалась чрезвычайно высокой при замещении цезия вместо 2,5 атомов водорода  $H_3PW_{12}O_{40}$ . При использовании цезийзамещенной гетерополикислоты скорость реакции изомеризации была выше, чем у хлорида алюминия, а влияние температуры и времени реакции на реакционную способность сравнивали при изомеризации тетрагидродициклопентадиена и тетрагидроди (метилциклопентадиена).

*Экзо*-тетрагидродициклопентадиен (трицикло[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]декан) или JP-10 представляет собой синтетическое реактивное топливо, которое может использоваться в качестве топлива высокой плотности в воздушно-реактивных ракетах и прямоточных воздушно-реактивных двигателях сверхзвукового сгорания [19]. Его можно получить из полностью насыщенной версии *экзо*-дициклопентадиена (*экзо*-ДЦПД). В этой работе представлен новый зеленый метод изомеризации *эндо*-дициклопентадиена (*эндо*-ДЦПД) в *экзо*-продукт, который образуется в присутствии металлоорганических каркасов (МОКС). Синтезированные  $UiO-66$  и  $UiO-66\text{-vac}$  в качестве двух подходящих катализаторов MOF используются в процессе изомеризации в условиях, не содержащих растворитель. План эксперимента используется для оптимизации условий реакции, включая время, температуру и загрузку катализатора. Высокий выход и отличная конверсия *эндо*- в *экзо*-ТГДЦПД достигаются при взаимодействии с  $UiO-66\text{-vac}$  при более низких уровнях времени и температуры. Преимуществами этого процесса являются отсутствие растворителей, экологичность, простой процесс реакции, многоразовый катализатор и доступность материалов.

Широкие исследования реакции изомеризации *эндо*-ТГДЦПД в *экзо*-ТГДЦПД также обсуждались в работе [20].

В работе [21] представлены результаты каталитической *эндо*- и *экзо*-изомеризации насыщенных полициклических соединений. Было протестировано несколько цеолитов и исследовано влияние соотношения Si/Al и структуры цеолитов на реакцию. Результаты показали, что цеолиты Y более активны, чем другие цеолиты, из-за большого размера пор и относительно высокой кислотности. Из всех цеолитов Y с различным содержанием Si/Al лучше всего подходит Y-5,4. Во всех протестированных цеолитах, прокаленный при 450<sup>0</sup>C был наиболее благоприятным. До сих пор считалось, что катализатор на основе хлорида алюминия более активен, чем цеолиты. Однако, учитывая проблемы окружающей среды, коррозию и обработку, цеолитный катализатор может заменить катализатор на основе хлорида алюминия.

Синтез *экзо*-тетрагидродициклопентадиена (*экзо*-ТГДЦПД) путем изомеризации *эндо*-тетрагидродициклопентадиена (*эндо*-ТГДЦПД) исследовали на цеолитных катализаторах HY [22]. Конверсия *эндо*-ТГДХПД увеличивалась с увеличением соотношения цеолитных катализаторов HY, что можно объяснить увеличением силы кислоты с увеличением соотношения. Однако выход *экзо*-ТНДСРД был самым высоким по сравнению с HY с соотношением 30, поскольку образование циклопентадиена и олигомеров было сведено к минимуму. Оптимальная температура реакции была обусловлена тем, что более высокая температура реакции увеличивала образование побочных продуктов. Выход *экзо*-ТГДХПД также увеличивался с увеличением количества катализатора в сырье. В реакции изомеризации *эндо*-ТГДХПД с использованием цеолитных катализаторов HY было подтверждено, что внутреннее диффузионное сопротивление в порах катализаторов будет оказывать более существенное влияние на активность реакции, чем внешнедиффузионное сопротивление катализаторов.

Были проведены исследования изомеризации для улучшения физических свойств тетрагидротрициклопентадиена (ТГДЦПД), который привлекает внимание в качестве жидкого топлива для авиационного и военного использования [23]. Однако до сих пор было проведено мало исследований гетерогенных катализаторов для экологически чистого процесса. В этом исследовании активность изомеризации на различных алюмосиликатных катализаторах (ZSM-5, MOR, HY, Cu-HY, Al-MCM-41) оценивали с использованием реактора периодического действия и исследовали каталитические свойства, подходящие для реакции. На каталитические характеристики существенно влияли размер микроканалов или пор, сила кислоты и тип кислоты каждого катализатора. Адсорбция-десорбция N<sub>2</sub>, температурно-программируемая десорбция NH<sub>3</sub> и инфракрасный анализ Фурье-преобразования пиридина показали, что размер пор катализатора и сила кислоты на поверхности катализатора влияют на скорость конверсии *эндо*-ТГДЦПД, а также на тип. Кислота на поверхности катализатора влияла на селективность *экзо*-ТГДЦПД. Катализатор HY показал самый высокий выход и производительность среди всех оцененных катализаторов. Исследование продолжительности реакции на катализаторе HY показало, что количество побочных продуктов продолжает увеличиваться в течение времени реакции, и существует оптимальное время реакции для получения максимального выхода.

*Эндо*-тетрагидродициклопентадиен (*эндо*-ТГДЦПД) и *экзо*-тетрагидродициклопентадиен (*экзо*-ТГДЦПД) представляют собой продукты каталитического гидрирования дициклопентадиена в качестве исходного сырья [24]. В связи с широким применением этих двух материалов в аэрокосмической, авиационной и других областях необходимо изучить метод оценки их качества. Спектральный метод является важным средством изучения качества материала, а своего рода метод идентификации *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД на основе оптической спектроскопии разработан для повышения эффективности обнаружения

качества продукции, что имеет большое значение для производства и контроль качества соответствующей продукции. Спектры поглощения *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД измеряли методами ЯМР, МС, ИК, методом комбинационного рассеяния света и терагерцовой спектроскопии (ТГц) при комнатной температуре. Результаты показали, что существуют явные различия между *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД в остальных спектрах, за исключением того, что поведение масс-спектра было в основном одинаковым. Разница химического сдвига С-1/3, С-5/6, С-7/8 и С-10 относительно велика, а максимальная разница составляет 10 м.д. Легко отличить четыре группы —СН—, это Н-2/4, Н-5/6. Причем химический сдвиг Н-5/6 у *экзо*-ТНДСРД меньше, чем у Н-2/4, а у *эндо*-ТНДСРД наоборот. ИК-спектры и спектры комбинационного рассеяния *эндо*-ТНДСРД и *экзо*-ТНДСРД показали различия как в частотах колебательных полос, так и в относительных интенсивностях полос. Пики поглощения, наблюдаемые в терагерцовых спектрах *эндо*-ТГДХПД, находились при 0,24, 0,59, 1,06, 1,71 и 2,53 ТГц и *экзо*-ТНДСРД находились на частотах 1,41, 1,76, 2,41 и 2,65 ТГц. Обнаружено, что различий было больше в ТГц. Результаты могут предоставить основные данные для анализа качества продукции, а также предоставить экспериментальные ссылки для применения ЯМР, ИК, комбинационного рассеяния света и ТГц для обнаружения пространственных изомеров.

Энтальпии испарения  $\{\Delta g_{\text{Hm}}(298,15\text{K})\}$  *эндо*- и *экзо*-тетрагидродициклопентадиена (ТНДСРД) измерены методом корреляционной газовой хроматографии. Для *эндо*- и *экзо*-изомеров получены значения  $(50,2 \pm 2,3)$  кДж/моль и  $(49,1 \pm 2,3)$  кДж/моль соответственно. Энтальпию сублимации *эндо*-изомера  $\{\Delta g_{\text{crHm}}(298,15\text{K}) = (51,2 \pm 2,4)$  кДж/моль} получали путем объединения энтальпий плавления и испарения, доведенных при необходимости до  $T = 298,15\text{K}$ . Низкотемпературные ДСК-исследования обоих изомеров выявили фазовые переходы из твердого тела в твердое. *Эндо*-изомер, который при комнатной температуре представляет собой пластичный кристалл, демонстрирует фазовый переход из твердого состояния в твердое при  $T = 214\text{K}$   $\{\Delta c_{\text{r}}(1)_{\text{cr}}(2)_{\text{Hm}}(214\text{K}) = (10,7 \pm 0,13)$  кДж/моль} и температура плавления  $356,8\text{K}$   $\{\Delta l_{\text{cr}}(1)_{\text{Hm}}(356,8\text{K}) = (3,48 \pm 0,2)$  кДж/моль} с некоторыми признаками полиморфизма. *Экзо*-изомер демонстрирует твердофазный переход при  $T = 162,1\text{K}$   $\{\Delta c_{\text{r}}(1)_{\text{cr}}(2)_{\text{Hm}}(162,1\text{K}) = (3,18 \pm 0,11)$  кДж/моль} и температуре плавления  $183,2\text{K}$   $\{\Delta l_{\text{cr}}(1)_{\text{Hm}}(183,2\text{K}) = (1,20 \pm 0,04)$  кДж/моль}. Энтальпии испарения и сублимации объединяются с соответствующими энтальпиями образования, о которых сообщалось ранее, и дают следующие значения в газовой фазе: для *эндо*-ТНДСРД  $\Delta f_{\text{H}^{\circ}\text{m}} = -(61,9 \pm 3,2)$  кДж/моль; а для *экзо*-ТГДЦПД  $\Delta f_{\text{H}^{\circ}\text{m}} = -(73,7 \pm 2,7)$  кДж/моль.

Таким образом, в этой работе нами рассмотрены основные закономерности реакции изомеризации *эндо*-изомера ТГДЦПД в соответствующий *экзо*-изомер и показаны области применения этой реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 9567270B1. US. 2016. Process for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene / Mathur I., Kriel K., Yonemoto E.
2. Pat 102924216B. CN. 2012. Synthetic method for *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (ТНДСРД).

3. Wang W., Zhao J., Dandan J., Zhaolin F. Highly Efficient Hydroisomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene to *Exo*-Tetrahydrodicyclopentadiene over Pt/HY // ACS Omega. 2021. Vol. 6. N 27. Pp. 17173-17182.
4. Qiang Sh. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene by catalytic isomerization // Industrial Catalysis. 2005. N 2. Pp. 33-42.
5. Xing E., Zhentao M., Chengwei X., Xiangwen Z. *Endo*- to *exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites // Journal of Molecular Catalysis A General. 2005. Vol. 231. N 1-2. Pp. 161-167.
6. Li C-Y., Du Y-M., Lu Y. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene in ionic liquids // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 18. N 3. Pp. 257-260.
7. Pat. 7488860B2. US. 2006. Method for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid catalyst / Huang M-Y., Chang Y-C., Lin J-C., Wu J-C.
8. Wang W., Zhong-Wen L., Jian L., Zhao-Tie L. Bifunctional Catalyst for the One-step Continuous Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene from Dicyclopentadiene // Reports of Shaanxi Normal University. 2007. N 1. Pp. 1-3.
9. Ding N., Zhao H., Li M., Chun L. Progresses in synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene and the catalysts // Shiyou Huagong/petrochemical Technology. 2014. Vol. 43. N 12. Pp. 1457-1463.
10. Kang Z., Wu w., Zhou Z. Preparation of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using siw/hB catalyst // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2011. N 3. Pp. 41-46.
11. Min J., Yiyong Z., Luo Q., Park S., Tianxi C. AlCl<sub>3</sub> Supported Catalysts for the Isomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene // Green and Sustainable Chemistry. 2013. Vol. 3. N 2. Pp. 43-47.
12. Lili J, Min L., Xinkui W., Min H. AlCl<sub>3</sub>/MCM-41 as a Catalyst for Isomerization of *Endo*-tricyclodecane // Chinese Journal of Catalysis. 2010. Vol. 31. N 4. Pp. 383-385.
13. Zarezin D.P., Rudakova M.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // Fuel. 2020. Vol. 288. N 11. Pp. 119579-119586.
14. Sun G-M., Gang L. Vapor-phase isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to its *exo* isomer over zeolite catalysts // Applied Catalysis A General. 2011. Vol. 402. N 1-2. Pp. 196-200.
15. Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the Isomerization of *endo* – Tetrahydrodicyclopentadiene // Chinese Journal of Catalysis. 2004. Vol. 25 N 4. Pp. 100-104.
16. Zhang X., Miao Q., Zou J., Xinh E. Zeolite catalytic isomerization of *endo*-THDCPD to *exo*-THDCPD // Huagong Xuebao/ Journal of Chemical Industry and Engineering (China). 2007, Vol. 58. N 12. Pp. 3059-3063.
17. Miaoli H., Wu W., Suitao Q., Yang B. Kinetic study of the isomerization for *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene over AlCl<sub>3</sub> catalyst // Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering. 2011. Mongolia, 43-45 p.
18. Jeong B., Han J., Lee B. Study on the Isomerization Reaction of Tetrahydrodicyclopentadiene, Tetrahydrodi(methylcyclopentadiene) Using Heteropolyacid Catalyst // Chemistry. 2007. N 3. Pp. 81-87.

19. Maqhsoodi N., Keshavarz M. The Use of UiO-66 Metal–Organic Frameworks as a High-Performance Catalyst for the Isomerization Process of *endo*- to *exo*-Dicyclopentadiene in a Solvent-Free Condition // Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials. 2022. Vol. 32. Pp. 4532-4539.
20. Xing E. Study of *endo*-to-*exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by Y zeolites // Thesis master of Tianjin University. China. 2004. 146 p.
21. Deug-Hee C., Jeong-Sik H., Myong-Jae Ch., Joom-Hyun C. Study on the isomerization of the saturated-poly-cyclic-compound over zeolite catalyst // Proceedings of the Korean Society of Propulsion Engineers Conference. 2006. Pp. 193-196.
22. Jinhan K., Kim J-H., Park E., Jeongsik H. Isomerization of Endo-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalysts // Applied Chemistry for Engineering. 2014. Vol. 25. N 1. Pp. 1107-1112.
23. Young-Hoon Ch., Seong-Ho L., Jeongsik H., Kwon-Soo T. Isomerization of *endo*- to *exo*-tetrahydrotricyclopentadiene over alumino-silicate catalysts // Fuel. 2018. Vol. 221. N 3. Pp. 399-406.
24. Yin H., Wang M., Qing P., Ning Y-I., Kang Y. Spectroscopic analysis of *endo*- and *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene // Spectroscopy and Spectral analysis. 2020. Vol. 40. N 10. Pp. 3161-3166.
25. Chickos J., Hillesheim D., Nichols G., Zaha M. The enthalpies of vaporization and sublimation of *exo*- and *endo*-tetrahydrodicyclopentadienes at  $T=298.15$  K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2002. Vol. 34. N 10. Pp. 1647-1658.

#### REFERENCES

1. Pat. 9567270B1. US. 2016. Process for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene / Mathur I., Kriel K., Yonemoto E.
2. Pat. 102924216B. CN. 2012. Synthetic method for *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene (THDCPD).
3. Wang W., Zhao J., Dandan J., Zhaolin F. Highly Efficient Hydroisomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene to *Exo*-Tetrahydrodicyclopentadiene over Pt/HY // ACS Omega. 2021. Vol. 6. N 27. Pp. 17173-17182.
4. Qiang Sh. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene by catalytic isomerization // Industrial Catalysis. 2005. N 2. Pp. 33-42.
5. Xing E., Zhentao M., Chengwei X., Xiangwen Z. *Endo*- to *exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites // Journal of Molecular Catalysis A General. 2005. Vol. 231. N 1-2. Pp. 161-167.
6. Li C-Y., Du Y-M., Lu Y. Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene in ionic liquids // Hanneng Cailiao/Chinese Journal of Energetic Materials. 2010. Vol. 18. N 3. Pp. 257-260
7. Pat. 7488860B2. US. 2006. Method for producing *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid catalyst / Huang M-Y., Chang Y-C., Lin J-C., Wu J-C.
8. Wang W., Zhong-Wen L., Jian L., Zhao-Tie L. Bifunctional Catalyst for the One-step Continuous Synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene from Dicyclopentadiene // Reports of Shaanxi Normal University. 2007. N 1. Pp. 1-3.



9. Ding N., Zhao H., Li M., Chun L. Progresses in synthesis of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene and the catalysts // *Shiyou Huagong/petrochemical Technology*. 2014. Vol. 43. N 12. Pp. 1457-1463
10. Kang Z., Wu w., Zhou Z. Preparation of *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene using *siw/hb* catalyst // *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*. 2011. N 3. Pp. 41-46
11. Min J., Yiyong Z., Luo Q., Park S., Tianxi C.  $\text{AlCl}_3$  Supported Catalysts for the Isomerization of *Endo*-Tetrahydrodicyclopentadiene // *Green and Sustainable Chemistry*. 2013. Vol. 3. N 2. Pp. 43-47
12. Lili J, Min L., Xinkui W., Min H.  $\text{AlCl}_3/\text{MCM-41}$  as a Catalyst for Isomerization of *Endo*-tricyclodecane // *Chinese Journal of Catalysis*. 2010. Vol. 31. N 4. Pp. 383-385
13. Zarezin D.P., Rudakova M.A., Bykov V.I., Bermeshev M.V. Metal chlorides supported on silica as efficient catalysts for selective isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to *exo*-tetrahydrodicyclopentadiene for JP-10 producing // *Fuel*. 2020. Vol. 288. N 11. Pp. 119579-119586.
14. Sun G-M., Gang L. Vapor-phase isomerization of *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene to its *exo* isomer over zeolite catalysts // *Applied Catalysis A General*. 2011. Vol. 402. N 1-2. Pp. 196-200.
15. Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the Isomerization of *endo* – Tetrahydrodicyclopentadiene // *Chinese Journal of Catalysis*. 2004. Vol. 25 N 4. Pp. 100-104.
16. Zhang X., Miao Q., Zou J., Xinh E. Zeolite catalytic isomerization of *endo*-THDCPD to *exo*-THDCPD // *Huagong Xuebao/ Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*. 2007, Vol. 58. N 12. Pp. 3059-3063.
17. Miaoli H., Wu W., Suitao Q., Yang B. Kinetic study of the isomerization for *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene over  $\text{AlCl}_3$  catalyst // *Second International Conference on Mechanic Automation and Control Engineering*. 2011. Mongolia, 43-45 p.
18. Jeong B., Han J., Lee B. Study on the Isomerization Reaction of Tetrahydrodicyclopentadiene, Tetrahydrodi(methylcyclopentadiene) Using Heteropolyacid Catalyst // *Chemistry*. 2007. N 3. Pp. 81-87.
19. Maqhsoodi N., Keshavarz M. The Use of Uio-66 Metal–Organic Frameworks as a High-Performance Catalyst for the Isomerization Process of *endo*- to *exo*-Dicyclopentadiene in a Solvent-Free Condition // *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2022. Vol. 32. Pp. 4532-4539.
20. Xing E. Study of *endo*-to-*exo*-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by Y zeolites // Thesis master of Tianjin University. China. 2004. 146 p.
21. Deug-Hee C., Jeong-Sik H., Myong-Jae Ch., Joom-Hyun C. Study on the isomerization of the saturated-poly-cyclic-compound over zeolite catalyst // *Proceedings of the Korean Society of Propulsion Engineers Conference*. 2006. Pp. 193-196.
22. Jinhan K., Kim J-H., Park E., Jeongsik H. Isomerization of *Endo*-tetrahydrodicyclopentadiene over Y Zeolite Catalysts // *Applied Chemistry for Engineering*. 2014. Vol. 25. N 1. Pp. 1107-1112.
23. Young-Hoon Ch., Seong-Ho L., Jeongsik H., Kwon-Soo T. Isomerization of *endo*- to *exo*-tetrahydrotricyclopentadiene over alumino-silicate catalysts // *Fuel*. 2018. Vol. 221. N 3. Pp. 399-406.

24. Yin H., Wang M., Qing P., Ning Y-I., Kang Y. Spectroscopic analysis of endo- and exo-tetrahydrodicyclopentadiene // Spectroscopy and Spectral analysis. 2020. Vol. 40. N 10. Pp. 3161-3166.

25. Chickos J., Hillesheim D., Nichols G., Zaha M. The enthalpies of vaporization and sublimation of *exo*- and *endo*-tetrahydrodicyclopentadienes at  $T=298.15$  K // Journal of Chemical Thermodynamics. 2002. Vol. 34. N 10. Pp. 1647-1658.

## ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

© Исаев Ниджат Закария оглу (а), Гусейнова Лала Ниязи гызы (b)

- (a) Лаборатория «Синтетические смазочные масла» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант,  
[isayevnicat998@gmail.com](mailto:isayevnicat998@gmail.com), Баку
- (b) Лаборатория «Синтетические смазочные масла» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, старший специалист, Баку

**Аннотация.** В представленной работе показаны результаты исследований в области применения янтарной кислоты и ее функционально-замещенных производных (солей, эфиров, амидов и др.) в качестве ингибиторов стали, металлов и их сплавов. Показаны влияние среды, температуры, химических модификаторов на протекание коррозии в присутствии производных янтарной кислоты. Приведены основные физико-химические методы исследования процесса коррозии и механизм ингибирования в присутствии производных янтарной кислоты. Также показаны результаты собственных исследований авторов работы.

**Ключевые слова:** янтарная кислота, сукцинаты, ингибиторы коррозии, электрохимический импеданс, потенциодинамическая поляризация, сканирующая электронная спектроскопия, изотерма Ленгмюра.

## CORROSION INHIBITORS BASED ON SUCCINIC ACID AND ITS DERIVATIVES

© Isayev Nidjat Zakariyya (a), Huseynova Lala Niyazi (b)

- (a) Doctoral student of the laboratory “Synthetic lubricating oils” of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan [isayevnicat998@gmail.com](mailto:isayevnicat998@gmail.com), Baku
- (b) Senior specialist of laboratory «Synthetic lubricants» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, Baku

**Abstract.** The presented work shows the results of research in the field of use of succinic acid and its functionally substituted derivatives (salts, esters, amides, etc.) as inhibitors of steel, metals and their alloys. The influence of the environment, temperature, and chemical modifiers on the occurrence of corrosion in the presence of succinic acid derivatives is shown. The main physicochemical methods for studying the corrosion process and the mechanism of inhibition in the presence of succinic acid derivatives are presented. The results of the authors’ own research are also shown.

**Key words:** succinic acid, succinates, corrosion inhibitors, electrochemical impedance, potentiodynamic polarization, scanning electron spectroscopy, Langmuir isotherm.

Янтарная кислота и ее функционализированные производные (соли, эфиры, амиды и др. производные) находят широкое применение в качестве ингибиторов коррозии стали, различных металлов и их сплавов. В этой работе нами рассмотрены основные результаты исследований в области применения янтарной кислоты и ее производных в качестве ингибиторов коррозии.

Так, целью работы [1] является получение двух производных сукцинимидов, а именно; [N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-бис ((2-гидроксиэтил) карбамотиоил) сукцинимид (I) и N<sup>1</sup>,N<sup>4</sup>-бис (бис (2-гидроксиэтил)карбамотиоил)сукцинимид (II)] и подтверждение их химической структуры методом FTIR, масс- и <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии. Антикоррозионные свойства приготовленных составов проверялись с использованием электрохимических методов, а антинакипные свойства оценивались с использованием стандартного метода испытаний NACE (T1A0374-90). Метод потенциодинамической поляризации (PDP) показал, что два производных сукцинимидов действуют как ингибиторы смешанного типа. Исследованные производные сукцинимидов подчиняются изотерме адсорбции Ленгмюра. Максимальная эффективность соединения (II) достигла 93,1% в качестве антикоррозионного и 91,5% в качестве антинакипного ингибитора. Результаты показали, что эффективность ингибирования отложений повышается при увеличении доз этих производных сукцинимидов. Кроме того, экспериментальные данные были подтверждены теоретическими расчетами.

Методами потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии, потери веса и оптического микроскопического анализа исследовано ингибирующее действие янтарной кислоты на коррозионную стойкость мягкой стали в сернокислых растворах [2]. Результаты показывают, что янтарная кислота действует: (i) слегка смещая потенциал коррозии в сторону менее отрицательных значений; (ii) уменьшение как анодного растворения мягкой стали, так и реакции выделения водорода. Эффективность ингибирования до 80% была зафиксирована для растворов с pH=2 и 3, тогда как для растворов с pH>4 эффекта не наблюдалось. Результаты были поняты с учетом состава раствора в зависимости от pH.

В патенте [3] показано, что в качестве ингибиторов коррозии в водных системах используются соли алканоламинов, в частности этаноламинные соли полуамидов алкенилянтарной кислоты, в которых алкенильный радикал содержит от 6 до 18 атомов углерода.

Ингибирующие свойства сукцината натрия (Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>) оценивали в качестве органического, экологически безопасного ингибитора коррозии арматурных стержней из углеродистой стали в 0,6 М Cl<sup>-</sup> растворе, моделирующем поры бетона [4]. Измерения потенциодинамической поляризации (PDP) и электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) использовались для оценки эффективности ингибитора при различных температурах и концентрациях. Исследуемый ингибитор коррозии показал высокую эффективность ингибирования коррозии, поскольку он адсорбируется на поверхности арматуры, создавая защитную адсорбционную пленку. Согласно PDP, ингибитор классифицируется как ингибитор смешанного типа с эффективностью ингибитора 77, 69, 59 и 54% для 25, 35, 45 и 55°C соответственно. EIS подтвердил результаты тестов PDP, показав, что сукцинат натрия вытесняет

молекулы воды на границе раздела, создавая адсорбционную пленку за счет комплексообразования с ионами двухвалентного железа. Была рассчитана толщина пленки, и сукцинат натрия смог создать более толстую защитную пленку (диапазон нанометров) по сравнению с эталоном при каждой температуре. Адсорбция сукцината натрия соответствует изотерме адсорбции Темкина. Было обнаружено, что  $\Delta G^0_{ad}$  составляет  $-32,75$  кДж/моль, что указывает на то, что адсорбция ингибитора представляет собой комбинированный процесс физической адсорбции и хемосорбции. Для обоснования адсорбции сукцината натрия были использованы различные характеристики поверхности, в том числе сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и микроรามановская спектроскопия. Наконец, квантово-химические расчеты показали, что делокализованные электроны карбоксильной группы обладают высокими энергиями ВЗМО и электростатическим потенциалом, что способствует адсорбции ингибитора коррозии сукцината натрия на поверхность арматуры из углеродистой стали.

Механизм ингибирования коррозии мягких сталей в аэрированной водной среде 3% NaCl изучали с использованием полиэпоксидно-янтарной кислоты (ПЭСА) в качестве зеленого ингибитора [5]. В исследовании использовались электрохимические, термодинамические и методы поверхностной микроскопии. Вычислительные методы подтвердили эмпирические результаты механизма ингибирования на молекулярном уровне. Результаты показали, что эффективность ингибирования PESA превышает 60% при концентрации 2 г/л при 25°C за счет образования защитного слоя на поверхности мягкой стали. Добавление 2 мг/л катионов цинка к 2 г/л PESA при 25°C повышало эффективность ингибирования, достигая 90%. Сканирование СЭМ и АСМ выявило эффективное покрытие адсорбированного слоя на поверхности мягкой стали. Квантово-химические расчеты и моделирование методом Монте-Карло позволили получить механистическое представление о местах реакционной способности и силе адсорбции PESA на металлической поверхности.

Азотные производные на основе гексенилянтарной кислоты и амина были синтезированы в работе [6] и изучены их физико-химические свойства. Консервационные жидкости на основе минерального масла Т-30 и амидного эфира, синтезированного этерификацией азотсодержащего производного гексенилянтарной кислоты с циклогексанолом. Были приготовлены и испытаны в различных агрессивных средах в качестве ингибитора.

Ингибирование коррозии сплава L80 в растворе гидроксида натрия (pH=12) янтарной кислотой оценивалось с помощью электрохимических исследований, таких как спектры поляризации и импеданса переменного тока [7]. Исследование показало, что янтарная кислота способна контролировать коррозию сплава L80 в растворе NaOH (pH = 12). При погружении сплава L80 в раствор NaOH сопротивление линейной поляризации (LPR) увеличивается, а ток коррозии (I корр) уменьшается, как показало исследование потенциодинамической поляризации. Янтарная кислота при pH=12 действует как ингибитор анодного типа. Когда сплав L80 погружается в раствор NaOH, сопротивление переносу заряда (R t) увеличивается, импеданс увеличивается, фазовый угол увеличивается, а значение емкости двойного слоя (C dl) уменьшается. Эти результаты позволяют предположить, что на поверхности металла образуется защитная пленка, которая, вероятно, состоит из комплекса  $Fe^{2+}$ -ингибитор (сукцинат железа).

В патенте [8] предложены способы ингибирования коррозии в установке для перегонки бензола или в сушильной установке, в которых алкенилянтарные кислоты или ангидриды (АСК) приводят в контакт с металлическими поверхностями, тем самым защищая металл от кислой коррозионной среды, протекающей через головной погон. Дистилляционная колонна или сушильная колонна бензола может быть использована для очистки бензола для последующей подачи очищенного бензола в процесс алкилирования, например, при алкилировании бензола этином с образованием этилбензола с использованием цеолитного катализатора алкилирования.

В работе [9] модифицированная тиомочевинной полиэпоксиянтарная кислота (CNS-PESA) была синтезирована и использована в качестве ингибитора коррозии и накипи в системе оборотной охлаждающей воды завода. Полиэпоксиянтарная кислота (PESA) широко используется в промышленной очистке воды благодаря своим хорошим характеристикам ингибирования коррозии и образования отложений. Она также действует как надежный материал для диспергирования оксида железа, имеет хорошую эффективность биоразложения и не содержит фосфора. Были изучены эффективность ингибирования отложений карбоната и фосфата кальция с эффективностью ингибирования коррозии при использовании различных концентраций ингибитора, температуры, pH и концентрации ионов кальция в зависимости от эффективности ингибирования отложений. Был использован анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) окарины и коррозии углеродистой стали двумя методами: GB/T 18175-2000 «Измерение содержания ингибиторов при очистке воды: метод ротационного купона» и электрохимический метод для CNS-PESA и PESA. По сравнению с использованием CNS-PESA и PESA для карбоната и фосфата кальция степень ингибирования отложений увеличилась на 6% и 18,7%, а степень ингибирования коррозии увеличилась на 22,4%. Эффективность ингибирования отложений CNS-PESA является наилучшей, когда концентрация ионов кальция меньше или равна 350 мг/л. Кроме того, полиэпоксиянтарная кислота, модифицированная тиомочевинной (CNS-PESA), не содержит фосфора и является ингибитором коррозии и накипи, а также сводит к минимуму проблемы загрязнения окружающей среды.

Производное полиэпоксиянтарной кислоты было синтезировано из L-цистеина и полиэпоксиянтарной кислоты, полимера конденсации, образованного путем циклизации и полимеризации с малеиновым ангидридом [10]. Строение производного полиэпоксиянтарной кислоты охарактеризовано методами FTIR и  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Были изучены характеристики ингибирования отложений и коррозии производного полиэпоксиянтарной кислоты. Механизмы ингибирования отложений и коррозии были проанализированы с помощью SEM. Степень ингибирования накипи производного полиэпоксиянтарной кислоты может достигать 98,9 % при концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  400 мг/л,  $\text{HCO}_3^-$  800 мг/л, производного полиэпоксиянтарной кислоты 8 мг/л. Производное полиэпоксиянтарной кислоты лучше, чем полиэпоксиянтарная кислота, по эффективности ингибирования коррозии, а степень ингибирования коррозии может достигать 65,14% при 40°C в динамическом эксперименте. СЭМ показал, что кристаллическая решетка карбоната кальция была полностью искажена от кальцита до ватерита при использовании производного полиэпоксиянтарной кислоты. Поверхность образца при погружении в раствор производного полиэпоксиянтарной кислоты имеет плотный слой защитной адсорбционной пленки.

В работе [11] рассмотрены недавние экспериментальные исследования полиэпоксиянтарной кислоты и ее производных в качестве средств очистки воды, а также кратко обобщены результаты синтеза и модификации полиэпоксиянтарной кислоты и ее производных как ингибиторов солеотложений. На основании этого, в сочетании с историей модификаций полиэпоксиянтарной кислоты, авторы излагают свои взгляды на оптимизацию ее характеристик и фокусируются на объяснении ингибиторов отложения полиэпоксиянтарной кислоты в процессе синтеза. Производительность агентов масштабирования. Наконец, в основе концепции зеленой химии выдвигаются некоторые проблемы, с которыми полиэпоксиянтарная кислота и ее производные столкнутся в будущем при получении и исследованиях, что дает представление об изменениях молекулярной структуры и введении функциональных групп в последующие производные. исследовать.

Ингибирование коррозии никеля в 0,5 М растворе серной кислоты 2-(трифенилфосфоранилиден)янтарным ангидридом (2TPSA), 1,4,8,11-тетраазоциклотетрадеканом (цикламом) и N,N'-бис(2-аминоэтил)-1,3-пропандиамином (2,3,2 тет.) исследован методом поляризации постоянного тока. Анодные поляризационные кривые никеля в 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных концентрациях трех ингибиторов снимали при комнатной температуре. Значения критической плотности тока использовали для расчета процентного ингибирования для каждой концентрации ингибитора. Результаты сравнивались с подгонками, полученными с применением изотерм Ленгмюра, Фрумкина, Флори Хаггинса, а также с применением кинетико-термодинамической модели. Полученные результаты коррелировали с химической структурой и макроциклическим действием ингибиторов [12].

В патенте [13] показана возможность для использования алкил- или алкенилянтарных кислот для ингибирования коррозии металлов в кислородсодержащих топливных системах.

Сообщается [14], что стальная инфраструктура постоянно подвергается коррозионному воздействию в большинстве экологических и промышленных условий. Продолжается поиск экологически чистых, высокоэффективных соединений-ингибиторов, которые могут обеспечить защитное действие в самых разных ситуациях: от морской среды до нефте- и газопроводов. Ингибирование коррозии трансмиссионной стали в ячейке 1М HCl в присутствии янтарной кислоты при температурах (20,30,40,50 и 60)°C в концентрациях в диапазоне (10<sup>-6</sup>-10<sup>-4</sup>)М в течение двух часов с использованием метода потери веса (WLM). Результаты показали, что эффективность ингибирования увеличивается с увеличением концентрации ингибитора и с повышением температуры до 60°C. Активационную значимость скорости коррозии рассчитывали, как энергию активации E<sub>a</sub>, изменение энтропии активации ΔH и изменение энтропии активации ΔS. К параметрам активации процесса коррозии относятся энергии активации (E<sub>a</sub>), энтальпии активации (ΔH) и энтропии активации (ΔS). Результаты также показали, что адсорбция ингибитора подчиняется закону Ленгмюра, а максимальная эффективность достигает примерно 97% при 60°C в концентрации ингибитора 10<sup>-4</sup>М.

Влияние янтарной кислоты (ЯК) на ингибирование коррозии электрода из низкоуглеродистой стали (ЛКС) исследовали в аэрированных неперемешиваемых 1,0 М растворах HCl в диапазоне pH (2-8) при 25°C [15]. Методами потери массы, потенциодинамической поляризации и электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) исследовано коррозионное поведение металлов в отсутствие и в присутствии различных концентраций

ЯК под влиянием различных условий эксперимента. Также были установлены измерения потенциала разомкнутой цепи (ОСР) в зависимости от времени до достижения установившегося потенциала (Est). Анализ поверхности с использованием энергодисперсионного рентгеновского излучения (EDX) и сканирующего электронного микроскопа (SEM) позволил нам уточнить механические аспекты и оценить относительную эффективность ингибирования. Полученные результаты показали, что СК является хорошим «зеленым» ингибитором ЛКС в растворах HCl. Поляризационные кривые показали, что ЯК ведет себя преимущественно как ингибитор анодного типа. Наблюдения поверхности электрода с помощью EDX и SEM подтвердили наличие защитной адсорбированной пленки ингибитора на поверхности электрода. Эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации ЯК, pH раствора и времени погружения. Максимальная эффективность ингибирования (~97,5%) достигается при концентрации ЯК >0,01 М при pH 8. Изучено влияние концентрации ЯК и pH на потенциал нулевого заряда (ПЗЗ) LCS-электрода в 1,0 М растворах HCl и обсуждается механизм адсорбции. Результаты, полученные при измерениях потери веса, поляризации и импеданса, находятся в хорошем согласии.

Синтезированы три неионогенных ПАВ Gemini на основе янтарной кислоты [16]. Структуру синтезированных ПАВ охарактеризовали с помощью спектров ИК-Фурье и ЯМР  $^1\text{H}$ . Определены некоторые физические свойства, такие как поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностное давление (эффективность), максимальная поверхностная избыточная концентрация ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) и минимальная площадь поверхности, занимаемая одной молекулой ( $A_{\text{min}}$ ). Ингибирующая способность поверхностно-активных веществ в отношении кислотной коррозии углеродистой стали была получена с использованием методов снижения веса и электрохимических методов. Морфологию поверхности углеродистой стали исследовали с помощью атомно-силового микроскопа. Установлено, что все три ПАВ действуют как хорошие ингибиторы коррозии стали в кислой среде. Эффективность ингибирования возрастает с увеличением концентрации ПАВ и времени воздействия. Ингибирующее действие было объяснено адсорбцией молекул ПАВ на поверхности стали. Установлено, что процесс адсорбции является самопроизвольным и подчиняется изотерме адсорбции Ленгмюра. На основании полученных результатов предложен механизм ингибирующего действия.

В работе [17] синтезирован N-октиламид янтарной кислоты и использован в качестве ингибитора антикоррозионных покрытий. Покрытие можно наносить распылением, кистью или погружением в предварительном порядке для дальнейшей обработки или покраски. В этом исследовании растворы для покрытия были приготовлены путем растворения различных количеств ингибитора в диапазоне 3-5 мас.% в изопропанол. Углеродистая сталь 1020 и медь подвергались воздействию уксусной кислоты, содержащейся в окружающей среде при относительной влажности 25,95% для испытаний на коррозию. Результаты экспериментов показывают, что эффективность защиты стали с покрытием аналогична эффективности защиты образца, обработанного WD-40. Кроме того, характеристики вышеупомянутого покрытия можно улучшить, добавив немного дизельное топливо или спирты. Наилучшая защита покрытий от коррозии в присутствии синтезированного амида была получена при добавлении *n*-децилового спирта, как показало исследование с помощью СЭМ.



Показано [18], что использование экологически чистых ингибиторов коррозии считается одним из наиболее эффективных и экономичных методов предотвращения деградации и разрушения металлов. Целью данного исследования является объединение свойств «зелености» и дополнительных свойств полиэпоксиянтарной кислоты (PESA) и полиакриламида (ПАМ) для ингибирования коррозии стали. В ходе этого исследования впервые был синтезирован новый ПАМ с привитым PESA (PESAPAM) и использован в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 1,0 М растворе HCl. Прогноз экотоксичности подтвердил экологически чистые свойства синтезированного ингибитора. Были проведены электрохимические, кинетические и поверхностные микроскопические исследования, чтобы получить целостное представление о коррозионном поведении углеродистой стали с помощью PESA-ПАМ. Кроме того, эффективность PESA-ПАМ сравнивалась с эффективностью чистого PESA в тех же условиях испытаний. Результаты выявили преобладающие ингибирующие свойства PESA-ПАМ с эффективностью ингибирования (IE), достигающей 90% при 500 мг/л при 25 °С. Внедрение ПАМ в цепочку PESA показало общее улучшение производительности на 109% с IE% с 43 до 90%. Электрохимические измерения выявили механизм коррозии, контролируемый переносом заряда, и образование толстого двойного слоя на поверхности стали. Потенциодинамическое исследование классифицировало PESA-ПАМ как ингибитор смешанного типа. Кроме того, исследование кинетики коррозии стали С в присутствии PESA-ПАМ предсказало энергию активации  $85 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , что коррелирует с поведением физической адсорбции. Наконец, проведенная сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный рентгеновский анализ подтвердили адсорбцию PESA и PESA-ПАМ с превосходным покрытием PESA-ПАМ на поверхности стали.

В работе [19] янтарная кислота была оценена как ингибитор коррозии углеродистой стали в попутной воде сырой нефти с использованием методов потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) и FTIR. Результаты показали, что эффективность ингибирования увеличивается с увеличением концентрации янтарной кислоты, но снижается с повышением температуры. Наилучшая эффективность ингибирования была получена при добавлении 50 ppm янтарной кислоты при pH 3. Значения эффективности ингибирования, полученные с помощью поляризации и EIS, находятся в достаточно хорошем согласии. Была рассчитана и обсуждена энергия активации, а также другие термодинамические параметры процесса ингибирования. Поляризационные кривые показали, что янтарная кислота действует как ингибитор смешанного типа. Ингибирование коррозии объясняется физической адсорбцией янтарной кислоты на поверхности углеродистой стали. Адсорбция янтарной кислоты подчиняется изотерме Темкина с отрицательными значениями свободной энергии адсорбции. Адсорбция янтарной кислоты на поверхности электрода происходила быстро и завершилась за 30 мин.

В работе [20] аминокислота (АК) использована в качестве зеленого прививочного агента для функционализации полиэпоксиянтарной кислоты (ПЭСА), а также получены три АК-модифицированных ПЕСА (AA-PESA) ингибитора отложений  $\text{CaCO}_3$  для изменения структурной единичности ПЕСА и дальнейшего улучшения его комплексных свойств. Структуры АК-ПЕСА были охарактеризованы методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) и спектроскопии ядерного магнитного резонанса водорода ( $^1\text{H-NMR}$ ). Молекулярные массы АК-ПЕСА анализировали с помощью гель-проникающей

хроматографии (ГПХ). Технология синтеза АК-PESA была оптимизирована с помощью однофакторных и ортогональных экспериментов. Эффективность АК-PESA в ингибировании отложений  $\text{CaCO}_3$  исследовали с помощью статического метода ингибирования отложений и анализировали механизм ингибирования отложений. Результаты показали, что АК-PESA имели один и тот же процесс синтеза:  $n$  (PESA):  $n$  (AA) = 1:0,625, температура реакции  $95^\circ\text{C}$  и время реакции 2 часа. В водной системе с pH 7,0–8,5, концентрацией препарата 8–10 мг/л, периодом действия 10–14 ч, температурой окружающей среды  $<80^\circ\text{C}$  и  $\rho(\text{Ca}^{2+}) < 250$  мг/л. Скорость ингибирования трех AA-PESA на  $\text{CaCO}_3$  могла достигать 100%, и GIN был предпочтителен для привитой модификации PESA. Результаты FTIR, рентгеновской дифракции (XRD) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) показали, что добавление АК-PESA может контролировать места зародышеобразования кристаллов  $\text{CaCO}_3$ , оказывает важное влияние на рост кристаллических плоскостей кальцита (104), и оказал хороший ингибирующий эффект на шкалу  $\text{CaCO}_3$ .

Исследована эффективность ингибирования коррозии алюминиевого сплава AA5754 малеиновой, яблочной, янтарной, винной, лимонной, трикарбаллиловой кислотами и серином в щелочной среде (pH 11) [21]. Отдельные ингибиторы коррозии характеризуются различным количеством и распределением карбонильных и гидроксильных групп в молекулах. Показана возможность применения янтарной кислоты в качестве ингибитора алюминиевого сплава.

В работе [22] образцы леденцов и плит контролировались на предмет коррозии с помощью методов линейной поляризации в течение 48 недельных циклов обработки раствором хлорида натрия и сушки. Арматурные стержни были сняты и осмотрены. Добавка солей алкенилзамещенной янтарной кислоты предотвращала коррозию неповрежденных образцов и значительно снижала коррозию в распиленных образцах по сравнению с бетоном с двумя коммерческими ингибиторами коррозии или без них.

Целью работы [23] является исследование влияния температуры ( $15\text{--}65^\circ\text{C}$ ) на эффективность янтарной кислоты (SA) в качестве ингибитора коррозии электрода из низкоуглеродистой стали (LCS) в аэрированной неперемешиваемой среде 1,0 М. (растворы HCl (pH 4)). Методы потери веса, потенциодинамической поляризации и ЭИС (электрохимической импедансной спектроскопии) были применены для изучения коррозионного поведения металла в отсутствие и в присутствии различных концентраций ЯК в этом температурном диапазоне. Полученные результаты показали, что эффективность ингибирования снижается с повышением температуры, что указывает на физисорбцию ЯК на поверхности электрода. Энергии активации рассчитаны в отсутствие и в присутствии различных концентраций ЯК путем измерения температурной зависимости скорости коррозии, полученной тремя методами. Адсорбционное поведение ЯК на поверхности ЛКС подчиняется изотерме типа Темкина. Стандартные свободные энергии адсорбции ниже 40 кДж/моль, что подтверждает физисорбцию ЯК на поверхности электрода. Анализ поверхности с использованием EDX (энергодисперсионного рентгеновского излучения) подтвердил результаты, полученные в результате химических и электрохимических измерений. Все результаты, полученные с помощью использованных методов, находятся в разумном согласии.

Эффективность ингибирования (ИЭ) янтарной кислоты (СК) при борьбе с коррозией углеродистой стали в морской воде в отсутствие и наличие  $\text{Zn}^{2+}$  оценивали методом потери

веса [24,25]. Состав, состоящий из 250 ppm ЯК и 50 ppm  $Zn^{2+}$ , обладает 93% ИЕ. Установлено, что эффективность ингибирования (ИЭ) ЯК увеличивается при добавлении иона  $Zn^{2+}$ . Существует синергетический эффект между ЯК и  $Zn^{2+}$ . Поляризационные исследования показывают, что система ЯК –  $Zn^{2+}$  контролирует преимущественно катодную реакцию. FTIR. Спектры показывают, что защитная пленка состоит из комплекса  $Fe^{2+}$  – ЯК и  $Zn(OH)_2$ . Морфология поверхности защитной пленки на поверхности металла охарактеризовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Подходящий механизм ингибирования коррозии предлагается на основе результатов вышеупомянутых исследований.

Эффективность ингибирования (ИЕ) янтарной кислоты (SA) в сочетании с  $Zn^{2+}$  и диэтиленetriаминпента (метиленфосфоновой кислотой) [DTPMP] коррозии алюминия в 0,01 М NaOH исследовали методом потери веса и электрохимическими методами [26]. Тройная система SA (240 ppm) –  $Zn^{2+}$  (20 ppm) – DTPMP (20 ppm) имеет ИЭ 98%. Значения ИЕ, рассчитанные на основе исследований электрохимической поляризации, хорошо согласуются со значениями, рассчитанными на основе исследований потери веса. Значения  $\Delta G$  были рассчитаны на основе значений покрытия поверхности. Также было изучено влияние температуры на ИЕ, на основании чего были рассчитаны  $E_a$  и  $\Delta H$ . Исследования морфологии поверхности проводились с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Ингибиторы действуют как смешанные ингибиторы и подчиняются изотерме адсорбции Ленгмюра.

Широко известно, что магниевые сплавы, обладая превосходными свойствами биосовместимости и биоразлагаемости, обладают низкой коррозионной стойкостью, особенно в кислой среде. Частично защитный слой  $Mg(OH)_2$  играет важную роль в коррозионном поведении магния, а конверсионная пленка из фосфатов и фторидов повышает коррозионную стойкость магниевых сплавов [27]. Сравнительное исследование электрохимического коррозионного поведения Mg-5Zn в различных средах проведено в 1 %  $(NH_4)_3PO_4$  и 1 % NaF. Также было проанализировано влияние малоновой и янтарной кислоты на коррозионное поведение Mg-5Zn. Для характеристики микроструктуры сплавов Mg-5Zn использован режим сканирующей электронной микроскопии с обратным рассеянием электронов. Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) и потенциодинамическая поляризационная кривая были использованы для изучения электрохимического коррозионного поведения Mg-5Zn. Установлено, что присутствие малоновой и янтарной кислот снижает сопротивление пленки и усиливает электронный перенос Mg-5Zn в 1%  $(NH_4)_3PO_4$  и 1% NaF. Более высокая скорость растворения Mg-5Zn наблюдалась в бинарной смеси 1% малоновой кислоты и 1% янтарной кислоты с 1%  $(NH_4)_3PO_4$  и 1% NaF по сравнению с Mg-5Zn в 1%  $(NH_4)_3PO_4$  и 1% NaF.

Ингибирование  $CO_2$  - коррозии мягкой стали в 0,5 М NaCl при атмосферном давлении при 40 °С, а также при высоком давлении (10 бар) при 120°С с помощью 2-[2-метил-4(или 5)-алкилизоксазолидина-5( или 4)-ил]метил]янтарных кислот, нового класса молекул, имеющих ингибирующие фрагменты янтарной кислоты, изоксазолидина и гидрофобной алкильной цепи, собранные в одно целое, исследованы гравиметрическими и электрохимическими методами. Молекула-ингибитор, содержащая  $CH_3(CH_2)_8$ , превзошла по эффективности аналог с более коротким гидрофобом  $CH_3(CH_2)_4$  и два других коммерческих ингибитора на основе имидазолина. Эффективность этих новых ингибиторов также оценивалась с по-

мощью электрохимической импедансной спектроскопии. Было обнаружено, что эффективность ингибирования с помощью EIS составляет 75%, 91% и 98% в присутствии 1, 5 и 20 ppm соответственно при 40 °С. Исследования потенциодинамической поляризации показали, что новые ингибиторы действуют как анодные ингибиторы. Адсорбция синтезированных ингибиторов соответствует модели изотермы адсорбции Темкина с благоприятными высокими значениями  $-\Delta G^\circ_{ad}$  и  $-\Delta H^\circ_{ads}$ , указывающими на то, что ингибиторы адсорбируются на поверхности металла в результате процесса хемосорбции. РФЭС-исследование подтвердило адсорбцию ингибиторов на поверхности металла.

Таким образом, результаты проведенных исследований, описанных в этой работе, позволяет сделать вывод о том, что функционально-замещенные производные янтарной кислоты обладают хорошими ингибиторными свойствами, что создает предпосылки для применения этих соединений в промышленных целях в качестве эффективных ингибиторов коррозии.

В наших исследованиях был осуществлен синтез гексенилянтарной кислоты на основе еновой реакции взаимодействия *n*-гексанола с малеиновым ангидридом с последующим получением азотсодержащих производных гексенилянтарной кислоты и исследованы их антикоррозионные свойства в некоторых агрессивных средах, в частности морской воде, гидрокамере и 0,001 %-ном растворе серной кислоты. Проведенные исследования показали оптимальные результаты, что создает предпосылки для возможной рекомендации синтезированных производных октенилянтарной кислоты в качестве ингибиторов коррозии.

В качестве модельного соединения использовали диэтиловый полуамид гексенилянтарной кислоты, синтез которого описан в предыдущей главе. Это соединение исследовали в качестве ингибиторов коррозии и изучали их влияние на коррозию стальных пластинок марки Сталь-3. Для этого были приготовлены 3, 5, 7, 10%-ные композиции эфирамида гексенилянтарной кислоты в нефтяном масле Т-30 по ГОСТ 9.054-75 и испытаны в качестве консервационных жидкостей. В качестве агрессивной среды были взяты гидрокамера «К-4», 0,001% раствор серной кислоты и морская вода при температуре 40°C и повышенной влажности (95%).

Оценка защитных свойств этих составов основана на визуальном наблюдении образования пятен первичной коррозии на стальных пластинах. Коррозионная способность амидоэфира, полученного этерификацией свободной гидроксильной группы *n*-гексильным спиртом изменяется в пределах 25-64 суток в зависимости от концентрации компонента в составе масла Т-30 и типа агрессивной среды.

Так, композиция, содержащая 5 % анализируемого соединения обеспечивает защиту стальных пластинок от коррозии в гидрокамере в течение 48 суток, в морской воде – 25 суток, а в растворе 0,001 %-ной серной кислоты – 27 суток. Сравнивая соответствующие показатели для масла Т-30 при отсутствии добавок (чистого масла) в этих же средах (35, 15 и 9 суток соответственно), можно заключить, что добавление анализируемого соединения способствует более длительной защите стали от коррозии.

Показано, что для композиции, содержащей 7 % *n*-гексильного эфира диэтиламида гексенилянтарной кислоты эти показатели соответственно составляют 55, 33 и 33 суток, а для композиции, содержащей 10 % анализируемого соединения защита стали от коррозии сохраняется в течение 64, 36 и 37 дней соответственно.

Результаты исследований показывают, что с увеличением содержания *n*-гексилового эфира диэтиламида гексенилянтарной кислоты длительность защиты стальной пластинки от коррозии агрессивных сред возрастает. Кроме того, можно сделать вывод, что добавление анализируемого вещества в состав масла Т-30 обеспечивает защиту стали от коррозии в агрессивных средах по сравнению с самим маслом без добавок.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Kamal R., Migahed M., Abd El-Sattar E.A. Synthesis, characterization and performance of succinimide derivatives as anti-corrosion and anti-scalant in petroleum applications // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 354. N 5. Pp. 118869-118874
- 2.Giacomelli F.C., Amadori M.F., Fernando C.G. Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: Electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 83. N 1. Pp. 124-128
- 3.Pat. 3300874A1. DE. 1983 Succinic acid derivatives as corrosion protection agents / Geke Y., Upadek H.
- 4.Mohamed A., Visco D., Bastidas D. Sodium Succinate as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel Rebars in Simulated Concrete Pore Solution // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 24. Pp. 8776-8782
- 5.Zeino A., Abdulazeez I., Khaled M. Mechanistic study of polyepoxy succinic acid (PESA) as green corrosion inhibitor on carbon steel in aerated NaCl Solution // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 29. N 12. Pp. 102848-102854
- 6.Mammadyarov M.A., Abbasov V.A., Aliyeva F.Kh., Isayev N.Z. Synthesis the esters of monodiethylamide of hexenylsuccinic acid and their investigation as inhibitor of corrosion // *PPOR*. 2018. Vol. 19. N 1. Pp. 116-124
- 7.Sowmiya R., Kumar S., Raja S. Inhibition of corrosion of L 80 alloy in sodium hydroxide solution (pH=12) by succinic acid // *Zastita materijala*. 2023. Vol. 64. N 1. Pp. 78-85
- 8.Pat. 2014084828A1. WO. 2014. Alkenyl succinic acids or anhydrides as corrosion inhibitors for metal surfaces / Link J.
- 9.Defang T., Zeng T. Study on the Corrosion and Scale Inhibition Mechanism of the Thiourea-Modified Polyepoxysuccinic Acid (CNS-PESA) // *Journal of Chemistry*. 2022. N 1. Pp. 297-304
- 10.Xinhua L., Wang W., Tong X. Study of Corrosion and Scale Inhibition of Polyepoxy-succinic Acid Derivative // *Asian Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 26. N 22. Pp. 313-319
- 11.Manxi L., Xingyu L., Wang X. Study on Synthesis and Modification of Polyepoxy-succinic Acid // *Frontiers in Educational Research*. 2020. Vol. 3. N 6. Pp. 30-33
- 12.Mahgoub F.M., Abd El-Nabey B.A., Khalifa M. Acid Corrosion Inhibition of Nickel by Some Organic/Macrocyclic Compounds // *Chapter in Book Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*. 1998. Pp. 175-184
- 13.Pat. 5080686A. US. 1982. Alkyl or alkenyl succinic acids as corrosion inhibitors for oxygenated fuels / Garrecht R., Knepper I., Dear G.
- 14.Dhaye A., Mohamed R., Al-Alawy J. Chemical Inhibition for Steel Corrosion in Succinic acid at Different Temperature // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Volume 1094. 1st International Conference on Sustainable Engineering and Technology. 15th-16th December. 2020. Baghdad. Iraq. Pp. 14-18

15. Amin M., El-Rehim S., El-Sherbini F. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. N 11. Pp. 3588-3600
16. El-Etre M., Abdelhamed S., Deef Allah M. Synthesis of Novel Gemini Surfactants Based on Succinic Acid and Their Application as Inhibitors for Carbon Steel Corrosion // *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2020. Vol. 6. Pp. 127-136
17. Wu J., Lin C., Bor H. Evaluation of the Anti-corrosion Effect of a Succinic Acid Derivative as a Corrosion Inhibitor // *Journal of Chinese Corrosion Engineering*. 2004. Vol. 18. N 4. Pp. 385-392
18. Jalab R., Ben Ali A., Khaled M. Novel Polyepoxysuccinic Acid-Grafted Polyacrylamide as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Solution // *ACS Omega*. 2023. Vol. 8. N 19. Pp. 16673-16686
19. Deyab M.A., El-Rehim S.S. Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45. N 3. Pp. 1065-1072
20. Zhao H., Yang Y., Changrui M. Synthesis and evaluation of amino acid modified polyepoxysuccinic as inhibitor of calcium carbonate scale // *Water Science and Technology. Water Supply*. 2022. Vol. 22. N 2. Pp. 8923-8941
21. Wysocka I., Cieslik M., Krakowiak S. Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 289. N 11. Pp. 175-192
22. Allyn M., Frantz G.C. Corrosion tests with concrete containing salts of alkenyl-substituted succinic acid // *ACI Materials Journal*. 2001. Vol. 98. N 3. Pp. 224-232
23. Mohammed A., Sayed S., Bayou R. Chemical and Electrochemical (AC and DC) Studies on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Solution by Succinic Acid - Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption // *International Journal of Electrochemical Sciences*. 2008. Vol. 3. N 2. Pp. 199-215
24. Manivannan M.I., Rajendran S. Corrosion Inhibition of Carbon steel by Succinic acid – Zn<sup>2+</sup> system // *Research Journal of Chemical Sciences*. 2011. Vol. 1. N 8. Pp. 42-48
25. Selvarani F.R., Sauthamadarasi S., Sahavaraj W. Synergistic effect of succinic acid and Zn<sup>2+</sup> in controlling corrosion of carbon steel // *Bulletin of Electrochemistry*. 2004. Vol. 20. N 12. Pp. 561-565
26. Rajendran S., Thangaveju C., Annamalai G. Inhibition of corrosion of aluminium in alkaline medium by succinic acid in conjunction with zinc sulphate and diethylene triamine penta (Methylene phosphonic acid) // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012. Vol. 4. N 11. Pp. 4836-4844
27. Thaba Y., Daraono N., Utomo M. The Effect of Malonic Acid and Succinic Acid on the Corrosion Behavior of Mg-5Zn in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and NaF // *International Journal of Technology*. 2019. Vol. 10. N 8. Pp. 1576-1579
28. Shaikh A., Mazumder A., Nazal M. Assembly of succinic acid and isoxazolidine motifs in a single entity to mitigate CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel in saline media // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13. N 1. Pp. 242-257

REFERENCES

1. Kamal R., Migahed M., Abd El-Sattar E.A. Synthesis, characterization and performance of succinimide derivatives as anti-corrosion and anti-scalant in petroleum applications // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 354. N 5. Pp. 118869-118874
2. Giacomelli F.C., Amadori M.F., Fernando C.G. Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: Electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 83. N 1. Pp. 124-128
3. Pat. 3300874A1. DE. 1983 Succinic acid derivatives as corrosion protection agents / Geke Y., Upadek H. /
4. Mohamed A., Visco D., Bastidas D. Sodium Succinate as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel Rebars in Simulated Concrete Pore Solution // *Molecules*. 2022. Vol. 27. N 24. Pp. 8776-8782
5. Zeino A., Abdulazeez I., Khaled M. Mechanistic study of polyepoxy succinic acid (PESA) as green corrosion inhibitor on carbon steel in aerated NaCl Solution // *Materials Today Communications*. 2021. Vol. 29. N 12. Pp. 102848-102854
6. Mammadyarov M.A., Abbasov V.A., Aliyeva F.Kh., Isayev N.Z. Synthesis the esters of monodiethylamide of hexenylsuccinic acid and their investigation as inhibitor of corrosion // *PPOR*. 2018. Vol. 19. N 1. Pp. 116-124
7. Sowmiya R., Kumar S., Raja S. Inhibition of corrosion of L 80 alloy in sodium hydroxide solution (pH=12) by succinic acid // *Zastita materijala*. 2023. Vol. 64. N 1. Pp. 78-85
8. Pat. 2014084828A1. WO. 2014. Alkenyl succinic acids or anhydrides as corrosion inhibitors for metal surfaces / Link J.
9. Defang T., Zeng T. Study on the Corrosion and Scale Inhibition Mechanism of the Thiourea-Modified Polyepoxysuccinic Acid (CNS-PESA) // *Journal of Chemistry*. 2022. N 1. Pp. 297-304
10. Xinhua L., Wang W., Tong X. Study of Corrosion and Scale Inhibition of Polyepoxy-succinic Acid Derivative // *Asian Journal of Chemistry*. 2022. Vol. 26. N 22. Pp. 313-319
11. Manxi L., Xingyu L., Wang X. Study on Synthesis and Modification of Polyepoxy-succinic Acid // *Frontiers in Educational Research*. 2020. Vol. 3. N 6. Pp. 30-33
12. Mahgoub F.M., Abd El-Nabey B.A., Khalifa M. Acid Corrosion Inhibition of Nickel by Some Organic/Macrocyclic Compounds // *Chapter in Book Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*. 1998. Pp. 175-184
13. Pat, 5080686A. US. 1982. Alkyl or alkenyl succinic acids as corrosion inhibitors for oxygenated fuels / Garrecht R., Knepper I., Dear G. /
14. Dhayea A., Mohamed R., Al-Alawy J. Chemical Inhibition for Steel Corrosion in Succinic acid at Different Temperature // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Volume 1094. 1st International Conference on Sustainable Engineering and Technology. 15th-16th December. 2020. Baghdad. Iraq. Pp. 14-18
15. Amin M., El-Rehim S., El-Sherbini F. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52. N 11. Pp. 3588-3600
16. El-Etre M., Abdelhamed S., Deef Allah M. Synthesis of Novel Gemini Surfactants Based on Succinic Acid and Their Application as Inhibitors for Carbon Steel Corrosion // *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2020. Vol. 6. Pp. 127-136

17. Wu J., Lin C., Bor H. Evaluation of the Anti-corrosion Effect of a Succinic Acid Derivative as a Corrosion Inhibitor // *Journal of Chinese Corrosion Engineering*. 2004. Vol. 18. N 4. Pp. 385-392
18. Jalab R., Ben Ali A., Khaled M. Novel Polyepoxysuccinic Acid-Grafted Polyacrylamide as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Solution // *ACS Omega*. 2023. Vol. 8. N 19. Pp. 16673-16686
19. Deyab M.A., El-Rehim S.S. Effect of succinic acid on carbon steel corrosion in produced water of crude oil // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. Vol. 45. N 3. Pp. 1065-1072
20. Zhao H., Yang Y., Changrui M. Synthesis and evaluation of amino acid modified polyepoxysuccinic as inhibitor of calcium carbonate scale // *Water Science and Technology. Water Supply*. 2022. Vol. 22. N 2. Pp. 8923-8941
21. Wysocka I., Cieslik M., Krakowiak S. Carboxylic acids as efficient corrosion inhibitors of aluminium alloys in alkaline media // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 289. N 11. Pp. 175-192
22. Allyn M., Frantz G.C. Corrosion tests with concrete containing salts of alkenyl-substituted succinic acid // *ACI Materials Journal*. 2001. Vol. 98. N 3. Pp. 224-232
23. Mohammed A., Sayed S., Bayou R. Chemical and Electrochemical (AC and DC) Studies on the Corrosion Inhibition of Low Carbon Steel in 1.0 M HCl Solution by Succinic Acid - Temperature Effect, Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption // *International Journal of Electrochemical Sciences*. 2008. Vol. 3. N 2. Pp. 199-215
24. Manivannan M.I., Rajendran S. Corrosion Inhibition of Carbon steel by Succinic acid – Zn<sup>2+</sup> system // *Research Journal of Chemical Sciences*. 2011. Vol. 1. N 8. Pp. 42-48
25. Selvarani F.R., Sauthamadarasi S., Sahavaraj W. Synergistic effect of succinic acid and Zn<sup>2+</sup> in controlling corrosion of carbon steel // *Bulletin of Electrochemistry*. 2004. Vol. 20. N 12. Pp. 561-565
26. Rajendran S., Thangaveju C., Annamalai G. Inhibition of corrosion of aluminium in alkaline medium by succinic acid in conjunction with zinc sulphate and diethylene triamine penta (Methylene phosphonic acid) // *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2012. Vol. 4. N 11. Pp. 4836-4844
27. Thaba Y., Daraono N., Utomo M. The Effect of Malonic Acid and Succinic Acid on the Corrosion Behavior of Mg-5Zn in (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and NaF // *International Journal of Technology*. 2019. Vol. 10. N 8. Pp. 1576-1579
28. Shaikh A., Mazumder A., Nazal M. Assembly of succinic acid and isoxazolidine motifs in a single entity to mitigate CO<sub>2</sub> corrosion of mild steel in saline media // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13. N 1. Pp. 242-257



**НЕКОТОРЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИОЛ-ЕНОВЫХ РЕАКЦИЙ**

© Гусейнов Гасым Зульфали оглу (а), Гасанов Ариф Гасан оглу (б)  
Гурбанова Фидан Сахиб гызы (с)

- (а) Бакинский Государственный Университет, старший преподаватель кафедры «Нефтехимия», доктор химических наук, [qasim\\_Huseynov@mail.ru](mailto:qasim_Huseynov@mail.ru), Баку
- (б) Лаборатория «Циклоолефины» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, заведующий, доктор химических наук, [aqasanov@mail.ru](mailto:aqasanov@mail.ru), Баку
- (с) Лаборатория «Циклоолефины» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, научный сотрудник, докторант, [fidannkpi@gmail.com](mailto:fidannkpi@gmail.com), Баку

**Аннотация.** В предложенной статье показаны основные закономерности реакции тиол-енового взаимодействия, ее основные механизмы, маршруты реакции и области их применения. Показаны условия протекания реакции, инициаторы и катализаторы реакций, а также возможность их осуществления в зависимости от условий среды. Приведены фотоинициированных тиол-еновых реакций, полимерных тиол-еновых реакций. А также перспективы их применения в клик-химии (химия щелчка). В том числе показаны примеры тиол-еновых реакций с участием замещенных алкенов и влияние различных функциональных заместителей на протекание реакций.

**Ключевые слова:** тиол-еновые реакции, тиолы, меркаптаны, алкены, алкины, непредельные соединения, полимеризация.

**SOME AREAS OF APPLICATION OF THIOL-ENE REACTIONS**

© Guseynov Gasym Zulfali (a), Gasanov Arif Gasan (b), Gurbanova Fidan Sahib (c)

- (a) Doctor of chemical sciences, professor, senior lecturer of the department of Petrochemistry, Baku State University, [qasim\\_Huseynov@mail.ru](mailto:qasim_Huseynov@mail.ru), Baku
- (b) Doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, [aqasanov@mail.ru](mailto:aqasanov@mail.ru), Baku
- (c) Researcher of laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, [fidannkpi@gmail.com](mailto:fidannkpi@gmail.com), Baku

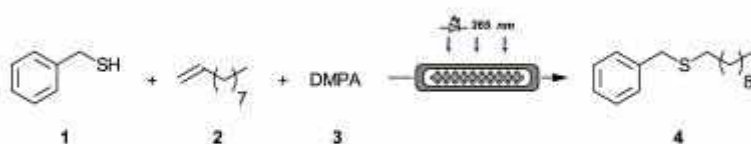
**Abstract.** In the proposed article shows the basic laws of the reaction of thiol-group interaction, its main mechanisms, reaction routes and their application. The conditions of the reaction, initiators and catalysts of reactions, as well as the possibility of their implementation depending on the conditions of the environment are shown. The photoreinated thiol reactions, polymer thiol reactions are given. As well as the prospects for their use in click-chemistry (clicking chemistry).

Including examples of thiol-ven reactions involving replaced alkenes and the influence of various functional deputies on the course of the reakitsy are shown.

**Key words:** thiole reactions, thiols, mercaptans, alkens, alkinins, unsaturated compounds, polymerization.

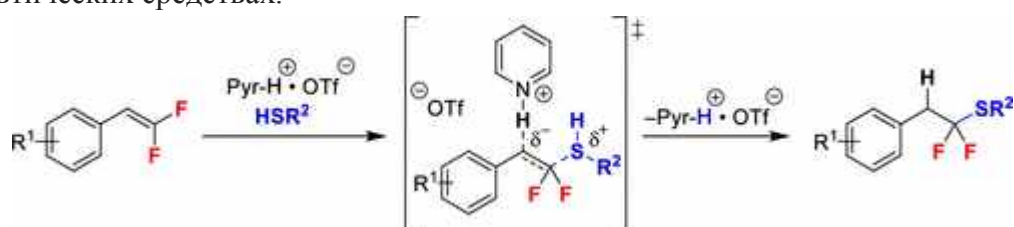
Целью представленной работы является изучение основных факторов, оказывающих влияние на протекание тиол-еновых реакций, а также определение основных областей применения этой реакции в различных сферах производства. Показаны перспективы применения тиол-ено(ин)овых реакций в полимерной химии, фотоиндуцируемых процессах, а также в клик-химии.

Фотоиницированная химия тиол-енов является перспективным методом для использования в химическом синтезе и смежных науках [1]. Ввиду масштабирования процесс был успешно переведен в непрерывный проточный режим с убедительными результатами по селективности, эффективности и производительности. Ряд выбранных тиолов и енов подвергали взаимодействию с использованием 2,2-диметокси-2-фенилацетона (DMPA) в качестве радикального инициатора для реакции на источник УФ-светодиода с длиной волны 365 нм. Были оценены параметры процесса и химическая перекрестная реактивность различных субстратов. Оптимизация условий дала высокую продуктивность тиоэфира, полученного в результате модельной реакции между бензилтиолом и 1-децемом при проведении в чистых условиях. Надежность этого метода была продемонстрирована при его непрерывной работе в течение длительного периода времени, при этом выход продукта достигал постоянных выходов 90–92 %, как только был установлен оптимальный режим. Соответствующая пространственно-временная производительность составила 9,75 кг/л ч, что является впечатляющим значением, которое еще раз демонстрирует потенциал расширения.

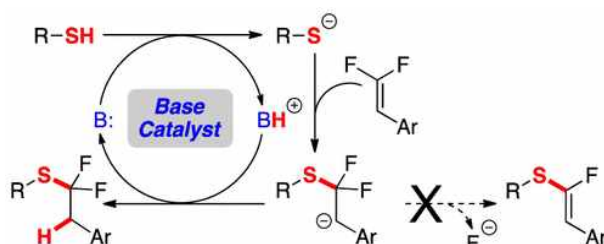


Замещение атомов водорода на фтор в биоактивных молекулах может существенно влиять на физико-химические, фармакокинетические и фармакодинамические свойства [2]. Однако современные методы синтеза не позволяют легко получить доступ ко многим фторированным фрагментам, что затрудняет использование этих групп. Таким образом, разработка новых методов введения фторированных функциональных групп имеет решающее значение для разработки следующего поколения биологических зондов и терапевтических средств. Синтез одной из таких субструктур,  $\alpha,\alpha$ -дифторалкилтиоэфира, обычно требует специальных условий, которые требуют установки на ранней стадии. Поздний и кон-

вергентный подход к доступу к  $\alpha,\alpha$ -дифторалкилтиоэфирам может включать нуклеофильное присоединение тиолов к  $\beta,\beta$ -дифторстиролам. К сожалению, в основных условиях нуклеофильное присоединение к  $\beta,\beta$ -дифторстиролам приводит к образованию анионного промежуточного продукта, который может подвергаться легкому отщеплению фторида с образованием  $\alpha$ -фторвинилтиоэфиров. Чтобы преодолеть это разложение, авторы работы используют каталитическую систему на основе кислоты, чтобы облегчить одновременное нуклеофильное присоединение и протонирование нестабильного промежуточного продукта. В конечном итоге оптимизированные мягкие условия позволяют получить желаемые  $\alpha,\alpha$ -дифторалкилтиоэфиры с высокой селективностью и выходами от умеренных до превосходных. Эти  $\alpha,\alpha$ -дифторалкилтиоэфиры менее нуклеофильны и более окислительно стабильны по сравнению с нефторированными тиоэфирами, что позволяет предположить потенциальное применение этой неизученной функциональной группы в биологических зонах и терапевтических средствах.



Реакция нуклеофильного присоединения арилтиолов к легкодоступным  $\beta,\beta$ -дифторстиролам дает  $\alpha,\alpha$ -дифторалкилтиоэфиры [3]. Реакция протекает через нестабильное анионное промежуточное соединение, склонное к удалению фторида и образованию  $\alpha$ -фторвинилтиоэфиров. Однако использование основного катализа позволяет преодолеть легкое удаление  $\beta$ -фторида, образуя  $\alpha,\alpha$ -дифторалкилтиоэфиры с отличными выходами и селективностью.



В работе [4] описан новый последовательный двухстадийный фото- и термический процесс получения клик-тиол-ен/тиол-эпоксидных терморепактивных материалов. Коммерчески доступные диглицидиловый эфир бисфенола А (DGEBA), триаллилизотиоцианурат (ТАИС) и пентаэритриттетраakis (3-меркаптопропионат) (PETMP) были объединены для получения адаптированных материалов с 75, 50 и 25% тиол-ен/тиол-эпоксидной сеткой. Для запуска радикальной тиол-еновой полимеризации использовали фотоинициатор, а для запуска тиол-эпоксидной клик-реакции, катализируемой основанием, использовали предшественник латентного амина. В качестве эталонов были приготовлены чистые тиол-еновые и тиол-эпоксидные материалы. Использование предшественника латентного амина в адекватной пропорции и в подходящих условиях реакции позволило нам получить двойную систему с двумя четко определенными стадиями, стабильными промежуточными материалами и хорошо контролируемой структурой после первой стадии отверждения и в конце процесса отверждения. Этот процесс преодолевает некоторые ограничения, наблюдаемые в аналогичных системах отверждения, о которых сообщалось ранее, например, отсутствие

задержки на второй стадии отверждения, что приводит к нестабильным материалам на промежуточной стадии. Обе химические реакции были изучены методами FTIR и калориметрии. Латентный период различных составов изучали с помощью ДСК и реометрии. Полученные материалы были охарактеризованы методами термомеханического анализа и термогравиметрии.

Сообщается [5] о катализируемом алкалоидом хинного дерева присоединении тиофенола к быстро взаимопревращающимся арил-нафтохинонам, что приводит к образованию стабильных биарилатропоизомеров при восстановительном метилировании. Был оценен ряд тиофенолов и нафтохиноновых субстратов, и авторы наблюдали селективность до 98,5:1,5 э.р. Контроль окислительно-восстановительных свойств хинона позволил изучить стереохимическую стабильность каждой степени окисления субстратов. Полученные энантиобогащенные продукты также можно продвигать дальше через последовательность реакций, подобную  $S_N Ar$ , для получения стабильных производных с превосходным энантио-ретенированием.



Обзорная работа [6] освещает недавние применения тиол-еновой химии «щелчка» в качестве эффективного инструмента как для синтеза полимеров/материалов, так и для их модификации. Статья охватывает примеры из литературы, опубликованной с середины 2013 года. Он не претендует на исчерпывающий характер, а скорее служит для освещения многих новых и интересных приложений, в которых исследователи применили тиол-еновую химию в передовой макромолекулярной инженерии и химии материалов.



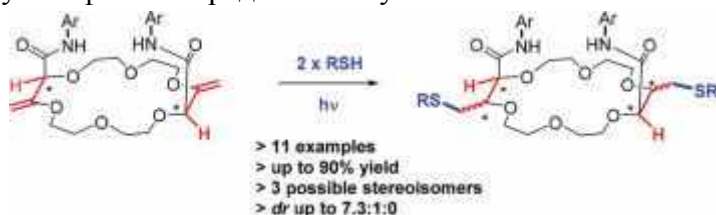
Универсальная природа фотоиндуцированной тиол-еновой химии сделала ее одной из самых популярных реакций при проектировании полимерных сеток [7]. В настоящей работе детально изучено строение однородных тиол-еновых и сложных бинарных тиол-акрилатных сеток методом фотополимеризации циклоалифатических и линейных алкилтиолов с аллильным мономером и его акриловым аналогом. Наряду с кинетикой сшивки, с помощью ИК-Фурье-спектроскопии исследуется баланс между ступенчатым ростом и механизмом роста цепи в двух разных системах. Эксперименты по ЯМР в слабом поле проводятся, чтобы получить представление о динамике цепей и структуре фотополимерных сеток. Кроме того, определяются свойства на растяжение и температура стеклования, чтобы коррелировать свойства сетки с механическими характеристиками.

Реакцией тиол-енового «клика» синтезирован новый тип сверхразветвленного полиуретана с концевыми карбоксильными группами (НВР-СООН) [8]. Карбоксильные группы НВР-СООН были дополнительно модифицированы глицидилметакрилатом при различных

соотношениях подачи с получением ряда сверхразветвленных полиуретанакрилатных олигомеров, содержащих карбоксильные группы (НВРUA-COОН). Структуру продуктов охарактеризовали методами ИК-Фурье,  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии и гель-проникающей хроматографии (ГПХ). Фоточувствительные группы этих синтезированных НВРUA-COОН были измерены с помощью УФ-Вид спектрофотометра. Было показано, что НВРUA-COОН имеют резкие полосы поглощения около 205 нм. Светочувствительность характеризовали методом FT-IR с различным временем отверждения. Термические свойства образцов характеризовались методами ДСК и ТГА. Кроме того, также были исследованы растворимость и вязкость НВРUA-COОН. Эти синтезированные сверхразветвленные полиуретанакрилатные олигомеры, содержащие карбоксильные группы, которые имеют четко определенные структуры с очень узкой полидисперсностью, могут использоваться во многих областях, таких как покрытия, клеи и фоторезисты и т.д.

Отмечается [9], что клик-химия вызвала большой интерес благодаря широкому спектру преимуществ, включая широкий спектр применения, упрощенные условия эксперимента, быструю скорость реакции, более высокую конверсию функциональных групп, экологичность и селективность. И концепция клик-химии способствовала развитию синтетической химии, в частности, в отношении фармацевтического производства и биомедицинских материалов, что привело к появлению наиболее полезного и многообещающего синтетического метода. Кроме того, химия тиол-ен/ин-клик, в которой в качестве каталитической среды используется видимый свет или УФ-свет, представляет собой сравнительно новый вид клик-химии по сравнению с некоторыми типами традиционных реакций. Кроме того, свойства творческой реакции обусловлены сочетанием фотоинициируемой химической реакции с вышеупомянутой традиционной клик-химией, что обеспечивает гибкий подход к протеканию реакции в пределах ориентированной области и функциональной группы. В этом обзоре освещаются недавние исследования по получению функциональных полимерных микросфер, четко определенного амфипатического блока, материалов, используемых в молекулярных устройствах, желаемых дендритных полимеров и химической модификации с помощью химии тиол-ен/ин-клик. Кроме того, даны проблемы и решения для будущего развития химии тиол-ен/ин-клик.

Двойное гидротиирование макроциклов бисенолового эфира достигнуто в фотоопосредованных условиях [10]. Тиол-еновые реакции обеспечивают полностью региоселективную антимарковниковскую пост-функционализацию. Благодаря использованию этандитиола в качестве реагента была достигнута диастереоселективность от умеренной до превосходной, что привело к образованию макроциклов, содержащих четыре определенных стереоцентра, всего за три стадии из 1,4-диоксана, тетрагидрофурана (ТГФ) или тетрагидропирана (ТГП). Стереоселективное двойное гидротиирование макроциклов бисенолового эфира достигнуто в фотоопосредованных условиях.



Исследовано влияние аминов на кинетику и эффективность реакций радикально-опосредованного тиол-енового сочетания (ТЕС). Варьируя тиоловый реагент и аминную

добавку, было показано, что амины замедляют реакции, опосредованные тиильным радикалом, когда амин достаточно основной, чтобы депротонировать тиол с образованием тиолат-аниона, например, когда в реакцию ТЕС включается слабоосновный амин тетраметилэтилендиамин, между бутил-2-меркаптоацетатом и аллиловым эфиром при концентрации 5 мол.% конечная конверсия снижалась с количественной до <40%. Альтернативно, никакого эффекта не наблюдается при использовании менее кислого тиолбутил-3-меркаптопропионата. Тиолат-анион был установлен как замедляющая форма благодаря введению в составы добавок аммония и тиолатной соли. В качестве причины снижения количества каталитических радикалов и скорости КЭО установлено образование двухсерных трехэлектронно-связанных дисульфид-анионов-радикалов (ДРА) в результате реакции тиильного радикала с тиолат-анионом. Термодинамические и кинетические тенденции в образованиях ДРА были рассчитаны с использованием теории функционала плотности и моделирования реакции как процесса ассоциативного переноса электрона. Эти тенденции хорошо коррелируют с экспериментальными тенденциями замедления различных тиолат-анионов в реакциях ТЕС [11].

Обзорная работа [12] посвящена относительно новому и перспективному подходу к синтезу новых органических соединений и полимерных материалов, основанному на концепции «клик-химии». Описаны несколько типов «щелчковых реакций» (циклоприсоединение, раскрытие нуклеофильного кольца, неальдольная карбонильная химия и присоединение к множественным углерод-углеродным связям) и приведены соответствующие примеры. В обзоре в основном рассмотрены «тиол-еновые» реакции, основанные на присоединении тиола к ненасыщенным функциональным группам органических молекул, их условия и механизмы. Показана разнообразная и широкая сфера применения тиол-еновой «клик-химии», в том числе для получения биосовместимых материалов и материалов для культивирования и инкапсулирования клеток; синтез блок-сополимеров; разработка разлагаемых материалов, а также новых гомогенных и гибридных сетевых структур; хроматография, синтез гликополимеров, иммобилизация белков, стабилизация/функционализация капсул и многослойных систем, функционализированные микро- и наногели, наномедицина, разработка противоопухолевых препаратов.

Одностадийная фотохимическая тиол-еновая реакция была успешно использована для получения высокофункциональных полиолов. Различные коммерчески доступные меркаптопропионаты, трис(3-меркаптопропионат) триметилпропана, тетракис(3-меркаптопропионат) пентаэритрита и гексакис(3-меркаптопропионат) пентаэритрита подвергали взаимодействию со связью С=C аллилгидроксильных соединений под УФ-облучением в присутствии 2-гидрокси-2-метилпропиофенона, в качестве фотоинициатора. В этих реакциях использовались аллилгидроксильные соединения: аллиловый спирт, глицерин-1-аллиловый эфир и 2-гидрокси-2-метилпропиофенон. Все эти реакции давали количественные выходы в течение 1-3 часов. Эти полиолы также характеризуются стандартными аналитическими методами [13].

Полиол на основе высокоолеинового подсолнечного масла получен тиол-еновым сочетанием и применен при получении эластичных пенополиуретанов [14]. Фотохимически иницируемую тиол-еновую клик-реакцию проводили под УФ-облучением с использованием 2-меркаптоэтанола. Полиол биологического происхождения с гидроксильным числом

201,4 мг КОН/г использовали в качестве 30 мас.% заместителя нефтехимического полиэфирполиола в рецептурах эластичных пенопластов. Обе эталонные пены, а также пены, модифицированные полиолом биологического происхождения, имели различные изоцианатные индексы (0,85, 0,95, 1,05). Гибкие пенопласты сравнивали по их термомеханическим свойствам и анализировали с помощью ИК-Фурье и СЭМ-микроскопии. Модификация полиолом на биологической основе привела к получению пенопластов с превосходными свойствами сжатия, более высоким коэффициентом поддержки и более низкой упругостью, чем эталонные пенопласты. Кривые ТГА и ИК-Фурье подтвердили наличие уретан/мочевины и эфирных связей в полиуретановой матрице. Кроме того, с помощью ДСК наблюдалась двойная температура стеклования, соответствующая мягким и твердым сегментам полиуретана, что доказывает морфологию расслоения фаз.

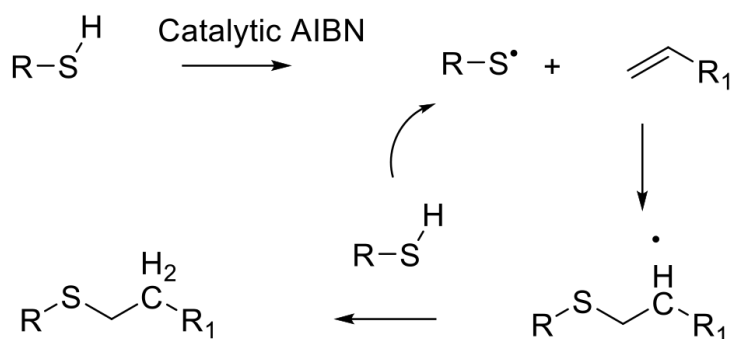
Представлена кинетическая модель фотополимеризации с поперечными связями тиола и ена, включающая учет реакции роста цепи ена, т.е. гомополимеризации [15]. Кинетическая модель основана на описании средних длин цепей, полученных из дифференциальных уравнений типа уравнений коагуляции Смолуховского. Метод моментов был применен для получения усредненных свойств тиол-еновых реакционных систем. Модель предсказывает молекулярно-массовое распределение активных и неактивных частиц в предгелевом режиме тиолонов, а также точки гелеобразования в зависимости от параметров синтеза. Показано, что, когда гомополимеризация не допускается, средние молекулярные массы и конверсия точки гелеобразования определяются типичными уравнениями, действительными для ступенчатой полимеризации. Увеличение степени гомополимеризации также увеличивает среднюю молекулярную массу и смещает точку гелеобразования в сторону более низких конверсий и более короткого времени реакции. Показано также, что отношение распространения тиольного радикала к кинетическому параметру передачи цепи ( $k_p/k_{tr}$ ) влияет на время гелеобразования  $t_{gr}$ . Гелеобразование происходит раньше по мере увеличения соотношения  $k_p/k_{tr}$  за счет преимущественной атаки тиольных радикалов на винильные группы и образования более стабильных углеродных радикалов. Также обнаружено, что точка геля в тиол-еновых реакциях очень чувствительна к степени циклизации, особенно если функциональность мономера низкая. Среднечисловая длина цепи углеродных радикалов  $\bar{X}_1$  (сплошные кривые) и тиольных радикалов  $\bar{X}'_1$  (пунктирные кривые) в зависимости от конверсии винильной группы  $x$   $M$  в процессе тиол-еновой полимеризации. Расчеты проводились для шести различных соотношений  $k_p/k_{tr}$ . увеличенное изображение Среднечисленная длина цепи углеродных радикалов  $\bar{X}_1$  (сплошные кривые) и тиольных радикалов  $\bar{X}'_1$  (пунктирные кривые) в зависимости от конверсии винильной группы  $x$   $M$  в процессе тиолирования. еновая полимеризация. Расчеты проводились для шести различных соотношений  $k_p/k_{tr}$ .

Полимеризация тиола и ена в последнее время вызывает все больший интерес из-за меньшего ингибирования кислорода во время полимеризации и улучшения механических свойств конечного материала. К сожалению, широкое промышленное применение ограничивают и такие серьезные недостатки, как неприятный запах и плохая стабильность при хранении [16]. В рамках этой работы авторы продемонстрировали, что комбинация классического радикального стабилизатора с кислотными состабилизаторами дает значительно лучшую стабильность при хранении, чем отдельная система. Это свидетельствует о большом прогрессе в промышленном принятии этой технологии. Авторы статьи применили этот

метод ступенчатой ростовой полимеризации для формирования биосовместимых и биоразлагаемых гидрогелей для двухфотонной индуцированной полимеризации высокого разрешения. Поэтому желатин и гиалуроновая кислота были модифицированы полимеризуемыми низкоцитотоксичными винилэфирными группами. Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия доказала успешную трехмерную запись гидрогелей с микрометровым разрешением.

Радикально-опосредованная фотополимеризация тиол-ина используется для формирования сильно сшитых полимерных сетей [17]. Показано, что этот механизм реакции аналогичен фотополимеризации тиол-ена; однако каждая алкиновая функциональная группа способна вступать в последовательную реакцию с двумя тиоловыми функциональными группами. Тиол-иновая реакция включает последовательное распространение тиольного радикала либо с алкиновой, либо с виниловой функциональной группой с последующим переносом цепи радикала на другой тиол. Было установлено, что скорость присоединения тиольного радикала к алкину составляет примерно одну треть от скорости присоединения к винилу. Полимеризация с ростом цепи алкиновых и виниловых функциональных групп наблюдалась только для реакций, в которых алкин изначально находился в избытке. Анализ начальных скоростей полимеризации продемонстрировал зависимость почти первого порядка от концентрации тиола, что указывает на то, что передача цепи является стадией, определяющей скорость. Дальнейший анализ показал, что скорость полимеризации масштабируется со скоростью инициирования до показателя степени 0,65, отклоняясь от классической зависимости квадратного корня, предсказанной для прекращения, происходящего исключительно за счет бимолекулярных реакций. Тетрафункциональный тиол подвергся фотополимеризации с бифункциональным алкином, образуя по своей сути более высокую плотность поперечных связей, чем аналогичная тиол-еновая смола, демонстрируя более высокую температуру стеклования (48,9 по сравнению с  $-22,3^{\circ}\text{C}$ ) и модуль упругости (80 по сравнению с 13 МПа). Кроме того, универсальный характер этой химии облегчает постполимеризационную модификацию остаточных реакционноспособных групп для получения материалов с уникальными физическими и химическими свойствами.

В общем случае механизм тиол-еновой(иновой) реакции можно представить в виде нижеприведенной схемы:



Таким образом, в представленной работе нами рассмотрены основные направления тиол-еновых реакций и области их применения.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Janssens P., Debrouwer W., Aken K. Thiol–Ene Coupling in a Continuous Photo-Flow Regime // *ChemPhotoChem*. 2018. Vol. 2. N 10. Pp. 884-889
2. Sorrentino J.P., Orsi D., Altman R. Acid-Catalyzed Hydrothiolation of *gem*-Difluorostyrenes to Access  $\alpha,\alpha$ -Difluoroalkylthioethers // *J. Org. Chem.* 2021. Vol. 86. N 3. Pp. 2297-2311
3. Orsi D., Easley B., Lick A. Base Catalysis Enables Access to  $\alpha,\alpha$ -Difluoroalkylthioethers // *Org. Lett.* 2017. Vol. 19. N 7. Pp. 1570-1573
4. Guzman D., Ramis X., Francos X. Preparation of click thiol-ene/thiol-epoxy thermosets by controlled photo/thermal dual curing sequence // *RSC Advances*. 2015. Vol. 123. N 5. Pp. 101623-101633
5. Maddox S.M., Dawson G.A., Rochester N. Enantioselective Synthesis of Biaryl Atropisomers via the Addition of Thiophenols into Aryl-Naphthoquinones // *ACS Catal.* 2018. Vol. 8. N 6. Pp. 5443-5447
6. 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
7. Sahin M., Ayalur-Karunakaran S., Manhart J. Thiol-Ene versus Binary Thiol–Acrylate Chemistry: Material Properties and Network Characteristics of Photopolymers // *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19. N 4. Pp. 1600620-1600627
8. Wensong H. Application of Thiol-ene “click” Chemistry to Preparation of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Oligomers Containing Carboxyl Groups // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2015. Vol. 28. N 3. Pp. 419-427
9. Qing L., Shaojie Ch., Zhang Q. Progress in Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 32. N 10. Pp. 1846-1852
10. Brun E., Zhang F., Guenee L. Photo-induced thiol–ene reactions for late-stage functionalization of unsaturated polyether macrocycles: regio and diastereoselective access to macrocyclic dithiol derivatives // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2020. Vol. 18. N 2. Pp. 250-254
11. Love D., Kim K., Goodrich J. Amine Induced Retardation of the Radical-Mediated Thiol-Ene Reaction via the Formation of Metastable Disulfide Radical Anions // *J. Org. Chem.* 2018. Vol. 83. N 5. Pp. 2912-2919
12. Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryansky 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
13. Ionescu M., Garcia-Gomer A., Spidel T. One-step synthesis of highly functional polyols by photochemical thio-ene click chemistry // *Journal of Undergraduate Chemistry Research*. 2023. Vol. 22. N 1. Pp. 14-18
14. Dworakowska S., Cornille A., Bogdal D. Thiol-Ene Coupling of High Oleic Sunflower Oil towards Application in the Modification of Flexible Polyurethane Foams // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15. N 2. Pp. 628-634
15. Okay O., Bowman Ch. Kinetic Modeling of Thiol-Ene Reactions with Both Step and Chain Growth Aspects // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2005. Vol. 14. N 4. Pp. 267-277
16. Qin X-H., Esfandiari P., Ligon S. Rage stable thio-ene formulations and advanced applications thereof // *RadTech Europe Conference*. 2013. Basel. Switzerland. Pp. 13-17

17.Fairbanks B.D., Scott T., Kloxin Ch. Thiol–Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks // *Macromolecules*. 2009. Vol. 42. N 1. Pp. 211-217

#### REFERENCES

1.Janssens P., Debrouwer W., Aken K. Thiol–Ene Coupling in a Continuous Photo-Flow Regime // *ChemPhotoChem*. 2018. Vol. 2. N 10. Pp. 884-889

2.Sorrentino J.P., Orsi D., Altman R. Acid-Catalyzed Hydrothiolation of *gem*-Difluorostyrenes to Access  $\alpha,\alpha$ -Difluoroalkylthioethers // *J. Org. Chem*. 2021. Vol. 86. N 3. Pp. 2297-2311

3.Orsi D., Easley B., Lick A. Base Catalysis Enables Access to  $\alpha,\alpha$ -Difluoroalkylthioethers // *Org. Lett*. 2017. Vol. 19. N 7. Pp. 1570-1573

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

5.Maddox S.M., Dawson G.A., Rochester N. Enantioselective Synthesis of Biaryl Atropisomers via the Addition of Thiophenols into Aryl-Naphthoquinones // *ACS Catal*. 2018. Vol. 8. N 6. Pp. 5443-5447

6.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

7.Sahin M., Ayalur-Karunakaran S., Manhart J. Thiol-Ene versus Binary Thiol–Acrylate Chemistry: Material Properties and Network Characteristics of Photopolymers // *Advanced Engineering Materials*. 2017. Vol. 19. N 4. Pp. 1600620-1600627

8.Wensong H. Application of Thiol-ene “click” Chemistry to Preparation of Hyperbranched Polyurethane Acrylate Oligomers Containing Carboxyl Groups // *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2015. Vol. 28. N 3. Pp. 419-427

9.Qing L., Shaojie Ch., Zhang Q. Progress in Thiol-Ene/Yne Click Chemistry // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. 2012. Vol. 32. N 10. Pp. 1846-1852

10.Brun E., Zhang F., Guenee L. Photo-induced thiol–ene reactions for late-stage functionalization of unsaturated polyether macrocycles: regio and diastereoselective access to macrocyclic dithiol derivatives // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2020. Vol. 18. N 2. Pp. 250-254

11.Love D., Kim K., Goodrich J. Amine Induced Retardation of the Radical-Mediated Thiol-Ene Reaction via the Formation of Metastable Disulfide Radical Anions // *J. Org. Chem*. 2018. Vol. 83. N 5. Pp. 2912-2919

12.Kazybayeva D.S., Irmukhametova G.S., Khutoryansky 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

13.Ionescu M., Garcia-Gomer A., Spidel T. One-step synthesis of highly functional polyols by photochemical thio-ene click chemistry // *Journal of Undergraduate Chemistry Research*. 2023. Vol. 22. N 1. Pp. 14-18

14.Dworakowska S., Cornille A., Bogdal D. Thiol-Ene Coupling of High Oleic Sunflower Oil towards Application in the Modification of Flexible Polyurethane Foams // *Materials (Basel)*. 2022. Vol. 15. N 2. Pp. 628-634

15.Okay O., Bowman Ch. Kinetic Modeling of Thiol-Ene Reactions with Both Step and Chain Growth Aspects // *Macromolecular Theory and Simulations*. 2005. Vol. 14. N 4. Pp. 267-277

16. Qin X.-H., Esfandiari P., Ligon S. Rage stable thio-ene formulations and advanced applications thereof // RadTech Europe Conference. 2013. Basel. Switzerland. Pp. 13-17

17. Fairbanks B.D., Scott T., Kloxin Ch. Thiol–Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks // Macromolecules. 2009. Vol. 42. N 1. Pp. 211-217

## ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ СТИМУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

© Ганбарова Фатьмаханум Давуд гызы (а), Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу оглу (б)

(а) Лаборатория «Синтез и технология биологически активных химических соединений» ИНХП МНО Азербайджана, докторант, научный сотрудник, [fatime-quliyeva-78@mail.ru](mailto:fatime-quliyeva-78@mail.ru), Баку

(б) Лаборатория «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» ИНХП МНО Азербайджана, заведующий, доктор химических наук, [eldar\\_mammadbeyli@mail.ru](mailto:eldar_mammadbeyli@mail.ru), Баку

**Аннотация.** Органические кислоты играют весьма важную роль в процессе жизнедеятельности растительных организмов. Они выполняют ряд важнейших функций в растительных организмах. В представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области изучения роли органических кислот в развитии растений, их функции и влияние на урожайность сельскохозяйственных культур. Показана роль высокомолекулярных и низкомолекулярных органических кислот в процессах метаболизма растений.

**Ключевые слова:** органические кислоты, метаболизм растений, регуляторы роста, стимулирующие вещества, урожайность, стрессы растений.

## ORGANIC ACIDS AS PLANT GROWTH STIMULATORS

© Qambarova Fatimaxanum Davud (a), Mammadbayli Eldar Huseynqulu (b)

(a) Doctoral student & scientific reearcher of laboratory "Synthesis and technology of biologically active chemical compounds" Institute of Petrochemical Processes, [fatime-quliyeva-78@mail.ru](mailto:fatime-quliyeva-78@mail.ru), Baku

(b) Doctor of chem. sciences, head. lab. "Study of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Prozesse, [eldar\\_mammadbeyli@mail.ru](mailto:eldar_mammadbeyli@mail.ru), Baku

**Abstract.** Organic acids play a very important role in the life processes of plant organisms. They perform a number of important functions in plant organisms. In the presented work, we reviewed the results of research in the field of studying the role of organic acids in plant development, their functions and impact on crop yields. The role of high-molecular and low-molecular organic acids in plant metabolic processes is shown.

**Key words:** organic acids, plant metabolism, growth regulators, stimulants, productivity, plant stress.

Органические кислоты (ОА) играют центральную роль в клеточном метаболизме [1]. Многие реакции растений на стресс включают выделение ОА на границе раздела корней и почвы, что может улучшить поглощение почвенных минералов и устойчивость к токсичным металлам. Низкомолекулярные ОА из-за своей простой структуры широко изучены [2]. В этой работе авторы обсуждают традиционные роли ОА и некоторые новые роли в устойчивости растений к стрессу. ОА более универсальны в своей роли в устойчивости растений к стрессу и являются более эффективными хелатирующими агентами, чем другие кислоты, такие как аминокислоты. Экссудация корневого ОА играет важную роль в секвестрации углерода почвой. Эти функции являются ключевыми процессами в борьбе с изменением климата и содействии более устойчивому производству продуктов питания. Авторы работы кратко рассмотрели механизмы усиления биосинтеза, секреции и регуляции этих активностей при различных стрессах, а также описали трансгенные подходы, направленные на усиление продукции и секреции ОА. Постоянной темой ОА в биологии растений является их роль как «кислот», изменяющих pH, как «хелаторов», связывающих металлы, или как «источников углерода» для микробов. Авторами установлено, что эти многочисленные функции являются ключевыми факторами для понимания важной роли этих молекул в биологии стресса растений. Наконец, авторы обсуждают, как можно использовать функции ОА в ответах растений на стресс.

В работе [3] сообщается, что *Melastoma Malabathricum L.* (меластома) — древесное растение, накапливающее алюминий, произрастающее в тропиках Юго-Восточной Азии на кислых почвах с высоким содержанием алюминия (Al) и низким содержанием питательных веществ. Поскольку оксалат служит лигандом накопления Al в листьях меластомы, а цитрат — лигандом, связанным с транслокацией Al из корней в побеги, авторы работы исследовали роль органических кислот в адаптации меластомы к росту на этих почвах. Фосфорное голодание увеличивает концентрацию оксалатов в ризосфере, позволяя меластоме растворять нерастворимый фосфат алюминия в ризосфере. Повышенная доступность P и Al в ризосфере способствовала росту. В соке ксилемы концентрация цитрата увеличивалась с увеличением концентрации Al. Напротив, концентрации малата, сукцината и альфа-кетоглутарата в соке ксилемы уменьшались с увеличением концентрации Al, что позволяет предположить, что обработка Al повлияла на ферменты цикла трикарбоновых кислот.

Большие экономические затраты и воздействие на окружающую среду лечения хелатами железа привели к поиску альтернативных методов и соединений для борьбы с хлорозом, вызванным дефицитом железа (Fe). Растения клубники (*Fragaria x ananassa*) выращивали в питательном растворе Хогланда в теплице с двумя уровнями Fe: 0 и 10 мкМ Fe(III)-EDDHA [4]. Через 20 дней у растений, растущих без Fe, в молодых листьях проявлялись типичные симптомы железодефицитного хлороза. Затем адаксиальную и абаксиальную стороны одного зрелого или одного молодого листа каждого растения обрабатывали 10 мМ яблочной (МА), лимонной (СА) или янтарной (СА) кислотами. За две недели было подано восемь заявок. В конце эксперимента из вновь появившихся (поэтому необработанных), молодых и зрелых листьев были взяты образцы для анализа питания и метаболизма, чтобы оценить эффективность лечения. За резеленением листьев следили с помощью аппарата SPAD-502, а активность хелат-редуктазы железа (FCR) измеряли с помощью кончиков корней. Дефицит железа отрицательно влиял на биомассу и хлорофилл листьев, но не увеличивал активность FCR. Применение янтарной кислоты смягчило снижение хлорофилла,

наблюдаемое при других обработках, а также изменился общий баланс питания растения. Концентрации двух производных хинной кислоты повышались при дефиците железа и снижались у растений, обработанных янтарной кислотой, поэтому они предложены в качестве маркеров железистого стресса. Данные показывают, что обработка листьев карбоксилатами может в некоторых случаях быть экологически чистой альтернативой хелатам Fe(III). Также обсуждается важность путей мобилизации Fe при разработке новых удобрений.

Отмечается [5], что растения, подвергшиеся стрессу, накапливают пролин и другие аминокислоты. Роль накопленных аминокислот в растениях варьируется от действия в качестве осмолита, регуляции транспорта ионов, модуляции открытия устьиц и детоксикации тяжелых металлов. Аминокислоты также влияют на синтез и активность некоторых ферментов, экспрессию генов и окислительно-восстановительный гомеостаз. Эти роли, которые играют аминокислоты, были критически изучены и рассмотрены в данной работе.

В последние десятилетия важность аминокислот в развитии растений и защите от стресса становится все более очевидной, вызывая растущий интерес к фундаментальной и прикладной науке о растениях [6]. В этой работе авторы представляют новые результаты исследований аминокислот и предлагают как можно более современную картину современных знаний об этом увлекательном аспекте физиологии растений. Помимо того, что они являются строительными блоками для синтеза белка, многие аминокислоты, в том числе некоторые, не участвующие в синтезе белка, играют активную роль в развитии растений и участвуют в реакции растения на стрессы окружающей среды. Кроме того, аминокислоты служат предшественниками многих первичных и вторичных метаболитов и играют ключевую роль в питании человека либо в качестве источниканутрицевтических соединений, либо в качестве незаменимых пищевых компонентов. Действительно, девять из двадцати одной протеиногенной аминокислоты не могут синтезироваться у животных, включая человека, а три и более других не синтезируются в достаточных количествах для удовлетворения метаболических потребностей. Эти питательно незаменимые аминокислоты должны поступать из рациона, и наибольшая их доля поступает из растений. В отличие от человека и животных, растения сами синтезируют всю двадцать одну протеиногенную аминокислоту.

Целью работы [7] было выяснить, влияет ли взаимодействие растений и бактерий на секрецию органических кислот обоими организмами, а также оценить, увеличивает ли продукция ИУК бактерией секрецию органических кислот корневыми экссудатами, и если стресс, вызванный низкой доступностью фосфора (P) влияет на выработку органических кислот бактериями, корнями или корневыми экссудатами в присутствии бактериальных культур. С этой целью в качестве биологической модели авторы использовали растения тополя и один штамм *Burkholderia multivorans*, способный солюбилизовать P. Для измерения органических кислот использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию. Для изучения интерактивных эффектов были проведены тесты, индуктивное воздействие экзогенной индол-3-уксусной кислоты (ИУК) на секрецию органических кислот, факторный эксперимент 2×4×2 и способность органических кислот солюбилизовать трикальцийфосфат. Результаты показали, что после взаимодействия *B. multivorans* WS-FJ9 с корневой системой тополя ключевой движущей силой растворения фосфатов была глюко-

новая кислота (ГК), которая вырабатывалась тремя способами: (1) секретировалась корневой системой в присутствии ИУК, продуцируемый *B. multivorans* WS-FJ9; (2) секретированный *B. multivorans* WS-FJ9; и (3) секретированная корневой системой тополя при наличии фосфорного стресса. Когда фосфорный стресс отсутствовал, ГА вырабатывался, как указано в (1) и (2) выше. Эти результаты продемонстрировали, что инокуляция *B. multivorans* WS-FJ9 в корневую систему тополя может увеличить количество секреции ГК, и подразумевают, что взаимодействие между *B. multivorans* WS-FJ9 и корневой системой тополя может способствовать увеличению доступной фракции фосфора для растения тополя.

Был проведен эксперимент для изучения выживаемости растений, способствующих росту исследуемых ризобактерий PGPR (*Rhizobium leguminosarum* и *Paenibacillus Polymyxa*) в условиях солевого стресса, чтобы обеспечить их эффективность в засоленной почве при использовании в качестве инокулянтов PGPR [8]. Данные полученных результатов выявили первоначальный скрининг путем выявления на средах с различными концентрациями соли. (0,3, 0,6, 0,9, 1,2 и 1,5 М NaCl), в которых указано, что *R. leguminosarum* и *P. Polymyxa* были способны расти при всех концентрациях NaCl с разными логарифмическими числами. Однако рост был снижается по мере увеличения концентрации NaCl. Кроме того, данные показали, что как *R. leguminosarum*, так и *P. Polymyxa* удается солибилизировать фосфор и производить ИУК при концентрации NaCl 0,3. и 1,5 М NaCl. Однако *P. Polymyxa* проявляет самую высокую способность к солибилизации фосфора при различных концентрациях соли. Данные также выявили возможность тестирования PGPR при производстве HCN и сидерофоры при разных концентрациях NaCl, в которых оба PGPR обладают способностью продуцировать HCN и сидерофоры в концентрации 0,3 и 1,5 М NaCl, однако *P. Polymyxa* превосходил по продукции HCN и сидерофор. Полевой эксперимент был проведен в Сахл Эль-Хусиния, провинция Эль-Шаркия. (Египет) во время зимнего вегетационного сезона 2018/2019 года для изучения влияния PGPR (*P. leguminosarum* и *P. polymyxa*) инокулянты и внекорневые подкормки органических кислот (гуминовые и аскорбиновые кислоты) на рост и продуктивность пшеницы в условиях солевого стресса. Эксперимент был заложен в рандомизированный дизайн полного блока (RCBD). Результаты показали, что лучшим лечением было обработка смесью (AsA+ГА+смесь ПГПР), при которой наблюдается высокий биологический выход, который увеличился на 43,00%, урожайность зерна на 43,11% и привела к увеличению массы 1000 зерен на 35,19%. Кроме того, химические компоненты, такие как (антиоксидантная активность, фенольные компоненты и поглощение NPK) пшеницы, дали наиболее значимое значение при обработке (AsA +HA+ смесь PGPR). Данные этого исследования показывают, что все обработки играют важную роль в снижении солевого стресса пшеницы и других растений за счет их положительного влияния на биохимический состав растения.

Показано [9], что в мясистых плодах органические кислоты являются основным источником фруктовой кислотности и играют важную роль в регулировании осмотического давления, гомеостаза pH, стрессоустойчивости и качества плодов. Транспорт органических кислот из цитозоля в вакуоль и их хранение — сложные процессы. Большое количество транспортеров переносят органические кислоты из цитозоля в вакуоль при помощи различных протонных насосов и ферментов. Однако еще многое предстоит изучить в отношении

механизма вакуольного транспорта органических кислот, а также участвующих в нем веществ и их ассоциации. В этом обзоре недавние достижения в механизме вакуолярного транспорта органических кислот в растениях обобщены с точки зрения транспортеров, каналов, протонных насосов и вышестоящих регуляторов, чтобы лучше понять сложные регуляторные сети, участвующие в образовании фруктовых кислот.

В работе [10] отмечается, что дефицит фосфора является основным препятствием для растениеводства из-за быстрого связывания внесенного фосфора в фиксированные формы, недоступные растениям. Микробная солюбилизация неорганических фосфатов объясняется главным образом выработкой органических кислот. Фосфаторастворимые микроорганизмы усиливают рост растений в условиях плохой доступности фосфора за счет растворения нерастворимых фосфатов в почве. В данной статье описано образование органических кислот при солюбилизации неорганических фосфатов и влияние на рост растений в зависимости от солюбилизации фосфатов флуоресцентными *Pseudomonas*. Девятнадцать фосфатсолюбилизующих флуоресцентных штаммов *Pseudomonas P. fluorescens*, *P. poae*, *P. tributionis* и *Pseudomonas spp.* продуцировали глюконовую кислоту, щавелевую кислоту, 2-кетоглюконовую кислоту, молочную кислоту, янтарную кислоту, муравьиную кислоту, лимонную кислоту и яблочную кислоту в фильтратах культуры во время солюбилизации трикальцийфосфата, каменного фосфата Муссури, каменного фосфата Удайпура и каменного фосфата Северной Каролины. Штаммы количественно и качественно различались по продукции органических кислот при солюбилизации фосфатных субстратов. Кластерный анализ, основанный на профилировании органических кислот, выявил межвидовые и внутривидовые различия в органических кислотах, продуцируемых штаммами *Pseudomonas*. Обработки фосфатолюбилизующими бактериями *P. tributionis* ВИНВ 745, *P. tributionis* ВИНВ 747, *Pseudomonas sp.* ВИНВ 756 и *P. poae* ВИНВ 808 приводили к значительно более высокому или статистически близкому к номинальному росту и общему содержанию N, P и K по сравнению с однократной обработкой кукурузы суперфосфатом. Эти обработки также существенно повлияли на pH, органическое вещество и содержание N, P и K в почве. Результаты показали, что продукция органических кислот штаммами *Pseudomonas* не зависит от их генетического родства, и каждый штамм обладает собственной способностью продуцировать органические кислоты во время солюбилизации неорганических фосфатов. Значительные различия в стимуляции роста растений эффективными фосфатолюбилизующими штаммами *Pseudomonas* указывают на необходимость отбора потенциальных штаммов в экспериментах по стимуляции роста растений в сочетании с различными фосфатными субстратами для их целевого применения в качестве биоинокулянтов.

Успешная колонизация ризобактерий, способствующих росту растений (PGPR), в ризосфере является начальным и обязательным шагом в защите растений от почвенных патогенов [11]. Следовательно, необходимо оценить роль корневых экссудатов в колонизации PGPR. Экссудаты корней банана были проанализированы с помощью жидкостной хроматографии высокого давления (ВЭЖХ), которая показала, что экссудаты содержат несколько органических кислот (ОА), включая щавелевую, яблочную и фумаровую кислоту. Хемотаксический ответ и образование биопленок *Bacillus amyloliquefaciens* NJN-6 исследовали в ответ на ОА, обнаруженные в экссудатах корней бананов. Кроме того, уровни транскрипции генов, участвующих в формировании биопленок, *uqxM* и *epsD*, были оценены в ответ на



ОА с помощью количественной полимеразной цепной реакции с обратной транскриптазой (qRT-PCR). Результаты показали, что корневые экссудаты, содержащие ОА, индуцируют как хемотаксис, так и образование биопленок в NJN-6. Фактически, самый сильный ответ хемотаксиса и биопленки был обнаружен при применении 50 мкМ ОА. Более конкретно, яблочная кислота показала наибольший хемотаксический ответ, тогда как фумаровая кислота значительно индуцировала образование биопленок на 20,7-27,3% и, следовательно, экспрессию генов, образующих биопленки. Результаты показали, что экссудаты корней банана, в частности высвобождаемые ОА, играют решающую роль в привлечении и инициации колонизации PGPR на корнях хозяина.

Ключевая роль фитогормонов в развитии и созревании плодов считается общепризнанной в биологии растений [12]. Возможно, менее известным является растущее количество данных, свидетельствующих о том, что органические кислоты играют ключевую функцию в развитии растений и, в частности, в развитии и созревании плодов. В этой работе авторы критически рассматривают связь между органическими кислотами и развитием как климактерических, так и неклимактерических плодов. Анализируя метаболический состав разных плодов на протяжении их онтогенетического пути, мы заметили, что содержание органических кислот на ранних стадиях развития плодов напрямую связано с обеспечением субстратами дыхательных процессов. Хотя в целом во время развития плодов можно обнаружить различные виды органических кислот, похоже, что цитрат и малат играют важную роль в этом процессе, поскольку они накапливаются в широком спектре климактерических и неклимактерических плодов. Авторы также подчеркивают функциональное значение изменений в профиле органических кислот во фруктах вследствие манипуляций с специфичными для фруктов генами или использования специфичных для фруктов промоторов. Несмотря на сложность колебаний содержания органических кислот во время развития и созревания плодов, авторы расширяют наше понимание важности органических кислот для метаболизма фруктов и необходимости дальнейшего стимулирования будущих исследований. Авторы предполагают, что разработка метаболизма органических кислот может улучшить как качественные, так и количественные характеристики плодов сельскохозяйственных культур.

Установлено, что секреция органических кислот ризосферными микроорганизмами является одним из механизмов растворения фосфора (P), присоединенного к нерастворимым минеральным соединениям в почве [13]. Это действие является важной биотехнологической альтернативой, особенно в тех почвах, где происходит высокая фиксация этого питательного вещества, что очень распространено в тропиках. В этом исследовании оценивалась способность пяти бактериальных и пяти грибковых изолятов из почвы *Turic Melanudands* продуцировать органические кислоты и генерировать доступный фосфор из нерастворимых источников фосфора. Учитывая эти опасения, выбранные микроорганизмы были реплицированы в течение 7 дней в жидкой среде Пиковской (ПВК), модифицированной источниками трикальцийфосфата (P-Ca), фосфата алюминия (P-Al) и фосфата железа (P-Fe). Результаты показали, что наличие фосфора в среде положительно коррелирует с продукцией органических кислот в каждом из используемых источников (P-Ca (0,63), P-Al (0,67) и P-Fe (0,63)). В свою очередь, химическое Na развитие исследованных микроорганизмов влияли процессы, связанные с солубилизацией фосфатов (например, наличие каль-

ция). Как грибы, так и бактерии различались по способности к продукции и типу метаболизируемых органических кислот, наиболее часто встречающимися были лимонная и глюконовая кислоты.

На рост и развитие растений влияют многие факторы окружающей среды. Среди них более разрушительными являются абиотические факторы, такие как засуха и засоление; и несет ответственность за мировые потери урожая. Эти стрессы также ответственны за ряд биохимических и физиологических изменений в растениях [14]. В ходе метаболомного профилирования было подтверждено, что сахара, аминокислоты, амины и органические кислоты накапливаются у разных видов растений в условиях абиотического стресса. У большинства видов растений сахара считаются основным фактором, способствующим осмотической регуляции. Растворимые сахара очень важны в различных метаболических процессах, служат сигналом для регулирования экспрессии различных генов, которые участвуют в фотосинтезе, синтезе осмолитов и метаболизме сахарозы. Было высказано предположение, что накопление аминокислот способствует устойчивости растений к стрессу; путем содействия детоксикации активных форм кислорода, регулированию pH и осмотической корректировке. Среди всех органических кислот, особенно янтарной, яблочная и галактуроновая кислоты усиливают реакцию растений на длительный стресс засухи. Амфотерные четвертичные амины, такие как глицин-бетаин, регулируют водный баланс между растительной клеткой и окружающей средой, стабилизируя структуру и активность макромолекул. Метаболомный анализ сахаров, аминокислот и органических кислот является важным инструментом для корреляции метаболических изменений с реакциями растений. Целью этого обзора является изучение того, как сахара, аминокислоты и органические кислоты помогают растениям в суровых условиях окружающей среды и смягчают неблагоприятные последствия абиотического стресса.

Исследование [15] было сосредоточено на влиянии регуляторов роста растений (РГР) бензиладенина (БА) и нафталинуксусной кислоты (НАА) на выработку летучих органических соединений (ЛОС) из цветков двух современных сортов роз: *Чайно-гибридной* и *Флорибунды*. Испытанию подверглись 36 растений чайно-гибридных растений и флорибунды. Бензиладенин и нафталинуксусную кислоту применяли в дозах 0, 100 и 200 мг/л для обоих сортов роз. Газовая хроматография в сочетании с пламенно-ионизационным детектором и масс-спектрометрией использовалась для анализа и идентификации летучих органических соединений в цветах. Трехфазное волокно дивинилбензол/карбоксен/полидиметилсилоксан размером 50/30 мкм использовалось для улавливания ЛОС на 2, 4 и 8 неделе, а 4-я неделя была выбрана, поскольку она имела наибольшую площадь пика. Всего после обработки обоих сортов роз БА и НАА обнаружено 81 и 76 ЛОС соответственно. Кроме того, в обоих сортах роз было выявлено 20 соединений, которые имели значительные различия при различных обработках. Большая часть ЛОС была экстрагирована после применения 200 мг (БА и НАА)/л препарата, а также четырех важных соединений: цис-муурола-4(141)5-диена, у-кандинена, у-мууролена и пренилацетата. значительно увеличилась по сравнению с контролем. Эти соединения являются коммерчески важными ароматическими химикатами. В этом исследовании использовался быстрый метод ТФМЭ без растворителей, чтобы показать, что обработка БА и НАА может привести к значительному образованию

летучих органических соединений в цветах двух сортов роз, повышая ароматическую ценность цветов. Этот метод потенциально может быть применен к другим ценным видам ароматических цветочных растений.

Органические кислоты не только выступают в качестве промежуточных продуктов в метаболизме углерода, но также играют ключевую роль в адаптации растений к дефициту питательных веществ и металлическому стрессу, а также во взаимодействиях растение-микроб на границе раздела корней и почвы [16]. С точки зрения питания растений в статье рассмотрены достижения исследований по образованию и физиологии органических кислот в растениях, их роли в азотистом обмене, усвоении фосфора и железа, толерантности к алюминию и экологии почвы. Также были обсуждены новые открытия в области мембранного транспорта органических кислот и биотехнологических манипуляций с органическими кислотами на трансгенной модели. Эти новые перспективы метаболизма органических кислот и потенциального манипулирования ими могут дать возможность понять фундаментальные аспекты физиологии растений и привести к новым стратегиям получения сортов сельскохозяйственных культур, лучше адаптированных к стрессу окружающей среды и металлам.

В течение последних 20 лет все больше экспериментальных данных связывают метаболизм органических кислот с устойчивостью растений к стрессу окружающей среды [17]. Современные знания показывают, что органические кислоты действуют не только как промежуточные соединения в углеродном обмене, но и как ключевые компоненты в механизмах, которые некоторые растения используют для преодоления дефицита питательных веществ, устойчивости к металлам и взаимодействия растений и микробов, действующих на межфазном этапе корней и почвы. В этом обзоре авторы суммируют последние знания о физиологии и распространении органических кислот в растениях и их особой значимости в отношении восстановления нитратов, усвоения фосфора и железа, толерантности к алюминию и экологии почвы. Авторы также обсуждают новые результаты, касающиеся биотехнологических манипуляций с органическими кислотами в трансгенных моделях, начиная от клеточных культур и заканчивая целыми растениями. Этот новый взгляд на метаболизм органических кислот и его потенциальное манипулирование может стать способом понять фундаментальные аспекты физиологии растений и привести к новым стратегиям получения сортов сельскохозяйственных культур, лучше адаптированных к экологическому и минеральному стрессу.

Органические кислоты синтезируются в растениях в результате неполного окисления продуктов фотосинтеза и представляют собой запасенные пулы фиксированного углерода, накопленного за счет разных времен переходного периода превращения соединений углерода в метаболических путях. При повышении уровня окислительно-восстановительного потенциала в клетке, например, в условиях активного фотосинтеза, цикл трикарбоновых кислот (ТСА) в митохондриях трансформируется в неполный цикл, поставляющий цитрат для синтеза 2-оксоглутарата и глутамата (цитратный клапан), тогда как малат накапливается и участвует в окислительно-восстановительном балансе в разных клеточных компартментах (через малатный клапан). Это приводит к тому, что малат и цитрат часто являются наиболее накапливаемыми кислотами в растениях. Однако интенсивность реакций, связанных с превращением этих соединений, может вызывать преимущественное накопле-

ние других органических кислот, например, фумарата или изоцитрата, в более высоких концентрациях, чем малата и цитрата. Вторичные реакции, связанные с центральными путями метаболизма, в частности с циклом ТЦА, приводят к накоплению других органических кислот, образующихся из интермедиатов цикла. Они образуют дополнительные пулы фиксированного углерода и стабилизируют цикл ТСА. *Транс*-аконитат образуется из цитрата или *цис*-аконитата, накопление гидроксицитрата может быть связано с метаболизмом 2-оксоглутарата, а 4-гидрокси-2-оксоглутарат может образовываться из пирувата и глиоксилата. Глиоксилат, продукт гликолатоксидазы или изоцитратлиазы, может быть преобразован в оксалат. Малонат накапливается в высоких концентрациях в бобовых растениях. Органические кислоты играют роль в растениях в обеспечении окислительно-восстановительного равновесия, поддержании ионных градиентов на мембранах и подкислении внеклеточной среды [18,19].

В наших исследованиях было изучено влияние нефтяных нафтеновых кислот, а также их солей и других функциональнозамещенных производных в качестве регуляторов роста растений. Показано, что эти соединения оказывают позитивное влияние на развитие и урожайность некоторых декоративных и пищевых культур.

Таким образом, представленный анализ результатов научных исследований показывает, что органические кислоты и их производные являются потенциальными регуляторами роста растений, играют очень важную роль в развитии и жизнедеятельности растений, выполняя самые различные функции.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1.Panchal P., Miller A.J., Giri J. Organic acids: versatile stress-response roles in plants // J. Exp. Bot. 2021. Vol. 72. N 11. Pp. 4038-4052
- 2.Khan E.A., Yadav S., Hamdino A. Chapter 13 - Role of low molecular organic acids in regulating physiological and molecular aspects of plants under abiotic stress // in book The Role of Growth Regulators and Phytohormones in Overcoming Environmental Stress. 2023. Pp. 289-315
- 3.Watanabe T., Osaki M. Role of organic acids in aluminum accumulation and plant growth in *Melastoma malabathricum* // Tree Physiol. 2002. Vol. 22. N 11. Pp. 785-792
- 4.Saavedra T., Gama F., Rodrigues M.A. Effects of foliar application of organic acids on strawberry plants // Plant Physiology and Biochemistry. 2022. Vol. 188. N 10. Pp. 12-20
- 5.Rai V.K. Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses // Biologiya Plantarum. 2002. Vol. 45. Pp. 481-487
- 6.Trovato M., Funck D., Forlani G. Editorial: Amino Acids in Plants: Regulation and Functions in Development and Stress Defense // Sec Plant Metabolism and Chemodiversity. 2021. Vol. 12. Pp. 311-318
- 7.Guan X-L., Wu X-Q., Jian R-Y. Characteristics of Organic Acid Secretion Associated with the Interaction between *Burkholderia multivorans* WS-FJ9 and Poplar Root System // Biomed. Res. Int. 2018. Vol. 31. Pp. 961-972
- 8.El-Sayed Y.S., Hagab R. Effect of Organic Acids and Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) on Biochemical Content and Productivity of Wheat under Saline Soil Conditions Soad // Middle East Journal of Agricultural Research. 2020. Vol. 9. N 2. Pp. 227-242

- 9.Huang X-Y., Wang C-K., Zhao Y-W. Mechanisms and regulation of organic acid accumulation in plant vacuoles // Horticulture Research. 2021. Vol. 8. N 1. Pp. 227-236
- 10.Vyas P., Gulati A. Organic acid production in vitro and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent *Pseudomonas* // BMC Microbiol. 2009. Vol. 22. N 9. Pp. 174-179
- 11.Yuan J., Zhang N., Huang Q. Organic acids from root exudates of banana help root colonization of PGPR strain *Bacillus amyloliquefaciens* NJN-6 // Sci. Rep. 2015. Vol. 24. N 5. Pp. 13438-13442
- 12.Batista-Silva W., Nascimento V., Medeiros D. Modifications in Organic Acid Profiles During Fruit Development and Ripening: Correlation or Causation? // Front. Plant Sci. 2018. Vol. 20. N 9. Pp. 1689-1695
- 13.Posso E., Prager M., Cisneros C. Organic acids production by rhizosphere microorganisms isolated from a Typic Melanudands and its effects on the inorganic phosphates solubilization // Acta Agronomica. 2017. Vol. 66. N 2. Pp .33-42
- 14.Naeem Kh., Shahid A., Zandi P. Role of sugars, amino acids and organic acids in improving plant abiotic stress tolerance // Pakistan Journal of Botany. 2020. Vol. 52. N 2. Pp. 172-179
- 15.Ibrahim M., Agarwal M., Yang J. Plant Growth Regulators Improve the Production of Volatile Organic Compounds in Two Rose Varieties // Plants (Basel). 2019. Vol. 8. N 2. Pp. 35-42
- 16.Wang J., Shen Q. Roles of organic acid metabolism in plant adaptation to nutrient deficiency and aluminum toxicity stress // Ying Yong Sheng Tai Xue Bao. 2006. Vol. 17. N 11. Pp. 2210-2216
- 17.Lopez-Bucio J., Nieto-Jacobo M.F., Ramirez-Rodriguez V. Organic acid metabolism in plants: from adaptive physiology to transgenic varieties for cultivation in extreme soils // Plant Science. 2000. Vol. 160. N 1. Pp. 1-13
- 18.Igamberdiyev A.U., Eprintsev A.T. Organic Acids: The Pools of Fixed Carbon Involved in Redox Regulation and Energy Balance in Higher Plants // Plant Physiol. 2016. Vol.7. Pp. 72-78
- 19.Burris R.H. Organic acids in plant metabolism. // Annual Review of Plant Physiology. 1953. Vol. 4. Pp. 91-114

#### REFERENCES

- 1.Panchal P., Miller A.J., Giri J. Organic acids: versatile stress-response roles in plants // J. Exp. Bot. 2021. Vol. 72. N 11. Pp. 4038-4052
- 2.Khan E.A., Yadav S., Hamdino A. Chapter 13 - Role of low molecular organic acids in regulating physiological and molecular aspects of plants under abiotic stress // in book The Role of Growth Regulators and Phytohormones in Overcoming Environmental Stress. 2023. Pp. 289-315
- 3.Watanabe T., Osaki M. Role of organic acids in aluminum accumulation and plant growth in *Melastoma malabathricum* // Tree Physiol. 2002. Vol. 22. N 11. Pp. 785-792
- 4.Saavedra T., Gama F., Rodrigues M.A. Effects of foliar application of organic acids on strawberry plants // Plant Physiology and Biochemistry. 2022. Vol. 188. N 10. Pp. 12-20

5. Rai V.K. Role of Amino Acids in Plant Responses to Stresses // *Biologiya Plantarum*. 2002. Vol. 45. Pp. 481-487
6. Trovato M., Funck D., Forlani G. Editorial: Amino Acids in Plants: Regulation and Functions in Development and Stress Defense // *Sec Plant Metabolism and Chemodiversity*. 2021. Vol. 12. Pp. 311-318
7. Guan X-L., Wu X-Q., Jian R-Y. Characteristics of Organic Acid Secretion Associated with the Interaction between *Burkholderia multivorans* WS-FJ9 and Poplar Root System // *Bio-med. Res. Int.* 2018. Vol. 31. Pp. 961-972
8. El-Sayed Y.S., Hagab R. Effect of Organic Acids and Plant Growth Promoting Rhizobacteria (PGPR) on Biochemical Content and Productivity of Wheat under Saline Soil Conditions Soad // *Middle East Journal of Agricultural Research*. 2020. Vol. 9. N 2. Pp. 227-242
9. Huang X-Y., Wang C-K., Zhao Y-W. Mechanisms and regulation of organic acid accumulation in plant vacuoles // *Horticulture Research*. 2021. Vol. 8. N 1. Pp. 227-236
10. Vyas P., Gulati A. Organic acid production in vitro and plant growth promotion in maize under controlled environment by phosphate-solubilizing fluorescent *Pseudomonas* // *BMC Microbiol.* 2009. Vol. 22. N 9. Pp. 174-179
11. Yuan J., Zhang N., Huang Q. Organic acids from root exudates of banana help root colonization of PGPR strain *Bacillus amyloliquefaciens* NJN-6 // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 24. N 5. Pp. 13438-13442
12. Batista-Silva W., Nascimento V., Medeiros D. Modifications in Organic Acid Profiles During Fruit Development and Ripening: Correlation or Causation? // *Front. Plant Sci.* 2018. Vol. 20. N 9. Pp. 1689-1695
13. Posso E., Prager M., Cisneros C. Organic acids production by rhizosphere microorganisms isolated from a Typic Melanudands and its effects on the inorganic phosphates solubilization // *Acta Agronomica*. 2017. Vol. 66. N 2. Pp. 33-42
14. Naeem Kh., Shahid A., Zandi P. Role of sugars, amino acids and organic acids in improving plant abiotic stress tolerance // *Pakistan Journal of Botany*. 2020. Vol. 52. N 2. Pp. 172-179
15. Ibrahim M., Agarwal M., Yang J. Plant Growth Regulators Improve the Production of Volatile Organic Compounds in Two Rose Varieties // *Plants (Basel)*. 2019. Vol. 8. N 2. Pp. 35-42
16. Wang J., Shen Q. Roles of organic acid metabolism in plant adaptation to nutrient deficiency and aluminum toxicity stress // *Ying Yong Sheng Tai Xue Bao*. 2006. Vol. 17. N 11. Pp. 2210-2216
17. Lopez-Bucio J., Nieto-Jacobo M.F., Ramirez-Rodriguez V. Organic acid metabolism in plants: from adaptive physiology to transgenic varieties for cultivation in extreme soils // *Plant Science*. 2000. Vol. 160. N 1. Pp. 1-13
18. Igamberdiyev A.U., Eprintsev A.T. Organic Acids: The Pools of Fixed Carbon Involved in Redox Regulation and Energy Balance in Higher Plants // *Plant Physiol.* 2016. Vol. 7. Pp. 72-78
19. Burrell R.H. Organic acids in plant metabolism. // *Annual Review of Plant Physiology*. 1953. Vol. 4. Pp. 91-114

## ПРОИЗВОДНЫЕ ИМИДАЗОЛОВ В СИНТЕЗЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПРЕПАРАТОВ

© Агамалиева Дурна Бабек гызы (а), Бабаева Вафа Гидаят гызы (б)

(а) Лаборатория «Ингибиторы коррозии и консервационные материалы» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, заведующий, кандидат химических наук, [durna.agamaliyeva@mail.ru](mailto:durna.agamaliyeva@mail.ru), Баку.

(б) Лаборатория «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, старший научный сотрудник, [Nuraybaba-yeva2008@gmail.com](mailto:Nuraybaba-yeva2008@gmail.com), Баку.

**Аннотация.** Имидазолы являются весьма привлекательным классом гетероциклических органических соединений, что обусловлено наличием характерной биологической активности для этих соединений. Производные имидазолов находят широкое применение в синтезе лекарственных препаратов различного спектра действия. В этом направлении особо следует отметить наличие их антибактериальных свойств и разработка новых антимикробных препаратов на их основе. В представленной работе показаны результаты исследований в области синтеза и изучения антибактериальных свойств производных имидазолов.

**Ключевые слова:** имидазолы, антимикробные препараты, антибактериальная активность, минимальная ингибирующая концентрация.

## IMIDAZOLE DERIVATIVES IN SYNTHESIS OF ANTIBACTERIAL DRUGS

© Agamaliyeva Durna Babek (a), Babayeva Vafa Hidayat (b)

(a) Candidate of chemical sciences, head of laboratory «Corrosion inhibitor and conservation liquids» Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, [durna.agamaliyeva@mail.ru](mailto:durna.agamaliyeva@mail.ru), Baku

(b) Senior researcher of laboratory "Study of antimicrobial properties and biodamages" Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Sciences and Education of Azerbaijan, [Nuraybaba-yeva2008@gmail.com](mailto:Nuraybaba-yeva2008@gmail.com), Baku

**Abstract.** Imidazoles are a very attractive class of heterocyclic organic compounds, due to the presence of characteristic biological activity for these compounds. Imidazole derivatives are widely used in the synthesis of drugs with various spectrums of action. In this direction, especially noteworthy is the presence of their antibacterial properties and the development of new antimicrobial drugs based on them. The presented work shows the results of research in the field of synthesis and study of the antibacterial properties of imidazole derivatives.

**Key words:** imidazoles, antimicrobials, antibacterial activity, minimum inhibitory concentration.

Имидазолы занимают уникальное положение в гетероциклической химии, а их производные в последние годы привлекли значительный интерес благодаря своим универсальным свойствам в химии и фармакологии [1]. Имидазол представляет собой азотсодержащее гетероциклическое кольцо, имеющее биологическое и фармацевтическое значение. Соединения имидазола уже более века являются интересным источником для исследователей. Имидазольное кольцо входит в состав нескольких важных природных продуктов, включая пурин, гистамин, гистидин и нуклеиновую кислоту. Являясь полярным ионизируемым ароматическим соединением, он улучшает фармакокинетические характеристики молекул свинца и, таким образом, используется в качестве средства для оптимизации параметров растворимости и биодоступности предлагаемых плохо растворимых молекул свинца. Существует несколько методов синтеза имидазолсодержащих соединений, а также их различные структурные реакции открывают огромные возможности в области медицинской химии. Производные имидазола обладают обширным спектром биологической активности, такой как антибактериальная, противораковая, противотуберкулезная, противогрибковая, анальгетическая и анти-ВИЧ активность.

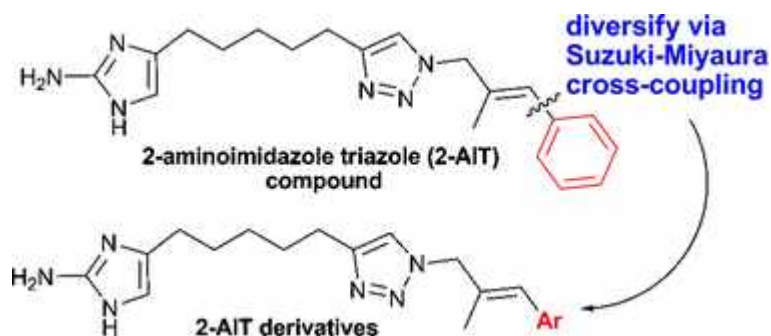
Так, целью работы [2] было изучить *in vitro* противомикробную активность новых производных 2,4-дизамещенных 3-(1-арилимидазол-5-ил)пропен-1-она и пропан-1-она как основы для дальнейшего целенаправленного синтеза новых противомикробных препаратов. Исследование антимикробных свойств новых соединений – 8 производных 2,4-дизамещенного 3-(1-арилимидазол-5-ил)пропен-1-она и 9 производных 2,4-дизамещенного 3-(1-арил-имидазол-5-ил)пропан-1-она осуществляли общепринятым методом двукратного серийного разведения в жидкой питательной среде и определения минимальных бактерио(грибных) статических и бактери(грибных)цидных концентраций соединений относительно референтных штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Escherichia coli* ATCC 25922 и *Candida albicans* ATCC 885-653. Минимальные бактериостатические концентрации большинства изученных производных 2,4-дизамещенных 3-(1-арилимидазол-5-ил)пропен-1-она и пропан-1-она в отношении референс-штаммов *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 и *Escherichia coli* ATCC 25922 находились в пределах 31,25 – 125 мкг/мл. Установлено, что антикандидозная активность исследованных соединений преобладает над их антибактериальным действием. Минимальные фунгистатические концентрации для большинства вышеуказанных соединений в отношении *Candida albicans* ATCC 885-653 находились в пределах от 15,62 до 31,25 мкг/мл, а минимальные фунгицидные концентрации - от 15,62 до 250 мкг/мл соответственно. Установлено, что введение толилзаместителя в положение 1 имидазольного цикла и атомов фтора в арильный фрагмент приводит к повышению антимикробной активности исследованных соединений в отношении грамположительных бактерий. Таким образом, исследованные соединения проявляют умеренную антимикробную активность в отношении как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий, а также дрожжеподобных грибов. Установлено, что антимикробная активность исследованных соединений зависит от их химической структуры. Полученные результаты позволяют рекомендовать дальнейший целенаправленный синтез новых соединений с прогнозируемыми антимикробными свойствами.



Сообщается [3], что развитие лекарственной устойчивости штаммов бактерий является проблемой общественного здравоохранения, являясь основной причиной снижения эффективности многих антибиотиков. В этом контексте крайне важно найти новые препараты с лучшей антибактериальной активностью. Авторы этой работы предложили охватить соответствующую литературу, описывающую антибактериальную активность некоторых производных имидазола. Было рассмотрено около 100 научных статей, в которых представлены более 150 соединений. Наиболее важные данные были извлечены и систематизированы в виде рисунков и таблиц. В рассмотренных исследованиях использовался широкий спектр бактериальных штаммов, однако для оценки активности этих соединений чаще всего использовались *Staphylococcus aureus* как грамположительные и *Escherichia coli* как грамотрицательные бактериальные штаммы. Некоторые соединения показали многообещающие результаты против грамположительных и грамотрицательных бактериальных штаммов, поэтому необходимо провести дальнейший анализ с точки зрения токсичности, фармакокинетики и фармакодинамики. Дополнительный скрининг этих производных имидазола может привести к созданию полезных соединений с потенциальной антибактериальной активностью широкого спектра против резистентных патогенов.

Целью работы [4] было синтезировать новые производные имидазолов и определить их антимикробные свойства. Реакция промежуточных продуктов в растворе ацетона/карбоната калия дала целевые соединения, которые были охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR), протонного ядерного магнитного резонанса ( $^1\text{H}$ -ЯМР), ( $^{13}\text{C}$ -ЯМР)) и масс-спектрометрия (МС). Полученные соединения оценивали на предмет их антибактериального и противогрибкового действия с использованием метода последовательного разведения по сравнению с офлоксацином и кетоконазолом. Спектральные данные для соединений соответствовали установленным структурам. МИК соединения (10 мкг/мл) была аналогична МИК кетоконазола против *Aspergillus flavus*, *Penicillium citrinum* и *Aspergillus niger*. МИК соединения (10 мкг/мл) для *Penicillium citrinum* было сопоставимо с значением МИК для кетоконазола, тогда как значение МИК другого соединения против *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* (20 мкг/мл) было эквивалентно соответствующему значению МИК для офлоксацина. Таким образом, синтезированные соединения, содержащие фрагмент бороновой кислоты, являются хорошими антимикробными средствами. Соответственно, предлагается дальнейшее исследование производных тиазол-имидазола или тиазол-триазола, несущих фрагмент бороновой кислоты.

Пилотная серия 2-аминоимидазолтриазолов была синтезирована и протестирована против *Acinetobacter baumannii* и метициллин-резистентного *Staphylococcus aureus* (MRSA). Результаты этих исследований показывают, что эти новые производные обладают улучшенной способностью рассеивать биопленки, а также антибактериальными свойствами против *A. baumannii*. Обнаружено, что биопленки MRSA обладают способностью ингибировать биопленку при низких микромолярных концентрациях [5,6].



В связи с постоянным появлением и быстрым распространением устойчивых к лекарствам штаммов бактерий существует острая необходимость в разработке новых противомикробных препаратов [7]. В этом направлении описаны синтез и антибактериальная активность производных 4,5-дифенилимидазол-2-тиола. Структуры синтезированных соединений подтверждены методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР). Все соединения были проверены *in vitro* на их антибактериальную активность против *Pseudomonas aeruginosa* и *Escherichia coli* (грамотрицательные бактерии), а также против *Staphylococcus aureus* и *Enterococcus faecalis* (грамположительные бактерии). Результаты показали, что большинство синтезированных соединений не обладают антибактериальной активностью. Однако одно соединение было в два раза эффективнее ципрофлоксацина в отношении *Staphylococcus aureus* с минимальной ингибирующей концентрацией (МИК) 4 мкг/мл, а другое проявляло умеренную биологическую активность против *Staphylococcus aureus* (16 мкг/мл) и *Enterococcus faecalis* (16 мкг/мл).

В работе [8] описано получение некоторых потенциальных антибактериальных имидазолов с использованием метода QSAR. Синтезированы высокозамещенные имидазолы и изучена их бактериальная активность. Некоторые из соединений проявили значительную бактерицидную активность против *S. aureus*. Модели MLR для различных замещенных по кольцу имидазолов были созданы для выяснения их взаимосвязи между структурой и активностью. Дескрипторы, используемые в модели, относятся к площади поверхности, объему, дипольному моменту и свойствам молекулы. Соединения как обучающего набора, так и тестового набора были смоделированы в соответствии с установленными процедурами и согласованы. С помощью моделей MLR наблюдались хорошие корреляции между прогнозируемыми и экспериментальными действиями как для тестового набора, так и для соединений обучающего набора. Полученные модели MLR обладают очень хорошей предсказуемостью ( $q_2 > 0,81$ ). По данным этого исследования предложено шесть новых имидазолов, обладающих высокой биологической активностью в отношении *S. aureus*.

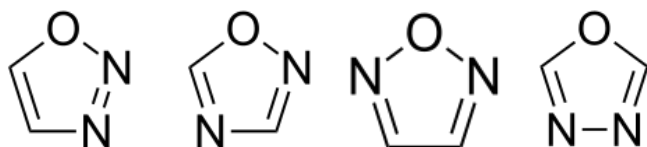
При разработке современных лекарств молекулярный докинг обычно используется для понимания взаимодействия лекарства с рецептором [9]. В настоящей работе синтезировано шесть производных имидазола, содержащих замещенный пиразольный фрагмент. Структуры синтезированных соединений охарактеризованы спектральными исследованиями. Соединения проверяли на их антибактериальную активность. Было обнаружено, что одно соединение обладает сильным противомикробным действием в отношении *P. aeruginosa* в концентрациях 1 и 0,5 мг/мл по сравнению со стандартным препаратом стрептомицином. Все соединения были подвергнуты исследованиям молекулярного докинга на предмет ингибирования фермента L-глутамин: D-фруктозо-6-фосфатамидотрансферазы

[GlcN-6-P] (КФ 2.6.1.16). Результаты исследования молекулярного докинга *in silico* показали, что все синтезированные соединения имеют минимальную энергию связи и обладают хорошим сродством к активному карману, поэтому их можно рассматривать как хорошие ингибиторы GlcN-6-P-синтазы.

Ряд 2-циклопропил-5-(5-(6-метилпиридин-2-ил)-2-замещенный-1H-имидазол-4-ил)-6-фенилимидазо[2,1-b][1,3,4]тиадиазолов синтезирован и оценен на их антибактериальную активность [10]. Более половины соединений проявили умеренную или сильную антибактериальную активность. Среди них наибольшую антибактериальную активность проявили соединения с МИК=1–2 мкг/мл и МИК=0,5 мкг/мл. Примечательно, что одно соединение не проявляло цитотоксичности в клетках HepG2 и не проявляло гемолиза, как соединение положительного контроля гатифлоксацин. Результаты позволяют предположить, что это соединение следует дополнительно исследовать в качестве потенциального антибактериального агента.

В патенте [11] показано, что производное 1H-имидазола и его нетоксичные аддитивные соли, особенно нитратно-аддитивная соль, являются более эффективными в качестве антимикотических средств и неожиданно более безопасны, чем соответствующие соединения предшествующего уровня техники, особенно соединение, в котором атом серы бензотиофенового кольца указанного соединения заменен атомом кислорода. Фармацевтические композиции, содержащие эффективное количество этого соединения, например, от 1 до 5% по массе, в фармацевтическом носителе, являются более безопасными, более эффективными и, в некоторых случаях, более надежными с меньшим количеством побочных эффектов, чем используемые в настоящее время антимикотические препараты.

Сообщается [12], что из-за важного применения в нескольких областях соединения имидазола и оксадиазола вызвали большой интерес. Оксадиазол – противокашлевое, противовоспалительное, обезболивающее, сосудорасширяющее, противогельминтное, противоаллергическое и антитромбоцитарное средство. Имидазол – противогрибковое, противопротозойное, и антигипертензивный препарат. Целью данного исследования является синтез и характеристика производных этих соединений с использованием FTIR и <sup>1</sup>H-ЯМР. Синтез производных осуществляли по следующей методике. Этил-2-(1H-имидазол-1-ил)ацетат получают на первой стадии, и 2-(1H-имидазол-1-ил)ацегидразид получают с использованием этого этил-2-(1H-имидазол-1-ил)ацетата. Последующее добавление 3-метоксибензальдегида и ангидрида уксусной кислоты привело к образованию искомым соединений. Были проведены исследования с использованием FTIR и <sup>1</sup>H-ЯМР.



таутомерные формы оксадиазола

Из гидразида 2-(4-хлорфенил)-4,5-дифенил-1H-имидазол-1-ил)уксусной кислоты в различных условиях реакции синтезирован ряд производных имидазола [13]. Данные элементного анализа, ИК-, ЯМР <sup>1</sup>H и масс-спектров подтвердили строение синтезированных соединений. Все синтезированные производные имидазола были исследованы на предмет их противовоспалительного, антибактериального и противогрибкового действия и показали активность от умеренной до хорошей.

Из 2-хлор-7-метил-3-формилхинолина получен ряд производных оксазола и его имидазола. Строение всех синтезированных соединений установлено с помощью данных элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ЯМР. В дополнение к этому их исследовали *in vitro* на антимикробную активность; Выявлено, что некоторые синтезированные производные проявляют компетентную биологическую активность в отношении как грамотрицательных, так и грамположительных видов бактерий и грибковых микроорганизмов [14].

Обобщая результаты вышеописанных исследований, можно заключить, что гетероциклические соединения играют важную роль в различных областях, одним из них является имидазол, являющийся универсальным соединением, используемым в фармацевтике. Это компланарное 5-членное кольцо, содержащее два атома азота. Молекулярная формула  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ . Его используют для приготовления различных видов лекарств [15]. Имидазол является структурной единицей многих наркотиков. Имидазол и его производные обладают противогрибковым, противомикробным, анальгезирующим, противовоспалительным, противотуберкулезным, противораковым, антикоагулянтным, антибактериальным, противовирусным, противодиабетическим, противомаларийным действием и т.д.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Verma A., Joshi S., Singh D. Imidazole: Having Versatile Biological Activities // Journal of Chemistry. 2013. Vol. 2. N 1. Pp. 412-419
2. Syzhak V., Dejneka S., Chornous V.O., Azarov O.J. Antimicrobial Properties of New Derivatives of Imidazole // Mikrobiologichnyi Zhurnal. 2017. Vol. 79. N 5. Pp. 46-56
3. Serban A.G., Boda F.A., Pop R.R. Imidazole Derivatives and their Antibacterial Activity - A Mini-Review // Mini Rev. Med. Chem. 2021. Vol. 21. N 11. Pp. 1380-1392
4. Ansari M.I., Bawadekji A., Alotaibi N. Synthesis and evaluation of antimicrobial properties of some azole derivatives // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. 2020. Vol. 19. N 2. Pp. 377-382
5. Reyes S., Huigens R., Zhaoming S., Simon M. Synthesis and biological activity of 2-aminoimidazole triazoles accessed by Suzuki-Miyaura cross-coupling // Organic and Biomolecular Chemistry. 2011. Vol. 9. N 8. Pp. 3041-3049
6. Gupta S., Verma P., Singh V. Synthesis and antimicrobial study of 2-aminoimidazole derivatives // Indian Journal of Chemistry. 2018. Vol. 57B. Pp. 679-686
7. Bamoro C., Bamba F., Dindet K.T., Vallin A. Design, Synthesis and Antibacterial Activity Evaluation of 4,5-Diphenyl-1 H -Imidazoles Derivatives // Open Journal of Medical Chemistry. 2021. Vol. 11. N 2. Pp. 17-26
8. Sharma P., Virmani T. Synthesis, Antimicrobial Evaluation and QSAR Studies of Some Newly Synthesized Imidazole Derivatives // Synthesis. 2020. Vol. 29. N 3. Pp. 6513-6520
9. Vijesh A.M., Isloor A., Telkar S., Arulmoli T. Molecular docking studies of some new imidazole derivatives for antimicrobial properties // Arabian Journal of Chemistry. 2013. Vol. 6. N 2. Pp. 197-204
10. Wen B-X., Meng Y-Q., Sun J., Yang Y-X. Synthesis and Antibacterial Activity Evaluation of Imidazole Derivatives Containing 6-Methylpyridine Moiety // Chem. Biodivers. 2023. Vol. 20. N 5. Pp. 105-110

11.Pat. 5135943A. US. 1991. 1H-imidazole derivative compounds and pharmaceutical compositions containing the same / Foguet R., Moreno M., Raga M., Cuberes R., Castello J., Ortiz J.

12.Sharna P., Kumar K., Verma Sh., Thakur R. Comprehensive IR and NMR research of a newly Synthesized derivative of Imidazole–1,3,4–Oxadiazole // Research Square. 2022. N 1. Pp. 130-137

13.Ahsan L., Sharma K.K., Sharma A., Khan S.A. Design and synthesis of some imidazole derivatives containing 2-(4-chlorophenyl)-4,5-diphenyl imidazole moiety as anti-inflammatory and antimicrobial agents // Der Pharma Chemica. 2014. Vol. 6. N 3. Pp. 320-325

14.Parab R.H., Dixit B.C., Desai D.J. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Imidazole Derivatives // Asian Journal of Chemistry. 2011. Vol. 23. N 6. Pp. 2725-2728

15.Kale S., Pawar R., Atul K. Imidazole, its derivatives and their importance – a review // International Journal of Current Advanced Research. 2016. Vol. 5. N 5. Pp. 906-911

#### REFERENCES

1.Verma A., Joshi S., Singh D. Imidazole: Having Versatile Biological Activities // Journal of Chemistry. 2013. Vol. 2. N 1. Pp. 412-419

2.Syizhak V., Dejneka S., Chornous V.O., Azarov O.J. Antimicrobial Properties of New Derivatives of Imidazole // Mikrobiolohichnyi Zhurnal. 2017. Vol. 79. N 5. Pp. 46-56

3.Serban A.G., Boda F.A., Pop R.R. Imidazole Derivatives and their Antibacterial Activity - A Mini-Review // Mini Rev. Med. Chem. 2021. Vol. 21. N 11. Pp. 1380-1392

4.Ansari M.I., Bawadekji A., Alotaibi N. Synthesis and evaluation of antimicrobial properties of some azole derivatives // Tropical Journal of Pharmaceutical Research. 2020. Vol. 19. N 2. Pp. 377-382

5.Reyes S., Huigens R., Zhaoming S., Simon M. Synthesis and biological activity of 2-aminoimidazole triazoles accessed by Suzuki–Miyaura cross-coupling // Organic and Biomolecular Chemistry. 2011. Vol. 9. N 8. Pp. 3041-3049

6.Gupta S., Verma P., Singh V. Synthesis and antimicrobial study of 2-aminoimidazole derivatives // Indian Journal of Chemistry. 2018. Vol. 57B. Pp. 679-686

7.Bamoro C., Bamba F., Dindet K.T., Vallin A. Design, Synthesis and Antibacterial Activity Evaluation of 4,5-Diphenyl-1 H -Imidazoles Derivatives // Open Journal of Medical Chemistry. 2021. Vol. 11. N 2. Pp. 17-26

8.Sharma P., Virmani T. Synthesis, Antimicrobial Evaluation and QSAR Studies of Some Newly Synthesized Imidazole Derivatives // Synthesis. 2020. Vol. 29. N 3. Pp. 6513-6520

9.Vijesh A.M., Isloor A., Telkar S., Arulmoli T. Molecular docking studies of some new imidazole derivatives for antimicrobial properties // Arabian Journal of Chemistry. 2013. Vol. 6. N 2. Pp. 197-204

10.Wen B-X., Meng Y-Q., Sun J., Yang Y-X. Synthesis and Antibacterial Activity Evaluation of Imidazole Derivatives Containing 6-Methylpyridine Moiety // Chem. Biodivers. 2023. Vol. 20. N 5. Pp. 105-110

11.Pat. 5135943A. US. 1991. 1H-imidazole derivative compounds and pharmaceutical compositions containing the same / Foguet R., Moreno M., Raga M., Cuberes R., Castello J., Ortiz J. /

12.Sharna P., Kumar K., Verma Sh., Thakur R. Comprehensive IR and NMR research of a newly Synthesized derivative of Imidazole–1,3,4–Oxadiazole // Research Square. 2022. N 1. Pp. 130-137

13.Ahsan L., Sharma K.K., Sharma A., Khan S.A. Design and synthesis of some imidazole derivatives containing 2-(4-chlorophenyl)-4,5-diphenyl imidazole moiety as anti-inflammatory and antimicrobial agents // Der Pharma Chemica. 2014. Vol. 6. N 3. Pp. 320-325

14.Parab R.H., Dixit B.C., Desai D.J. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Imidazole Derivatives // Asian Journal of Chemistry. 2011. Vol. 23. N 6. Pp. 2725-2728

15.Kale S., Pawar R., Atul K. Imidazole, its derivatives and their importance – a review // International Journal of Current Advanced Research. 2016. Vol. 5. N 5. Pp. 906-911

## ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АЗОМЕТИНОВ

© Мехдиева Лала Ашраф гызы (а), Мамедова Парвин Шамхал гызы (б),  
Бабаев Эльбей Расим оглу (с)

(а) Лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции» Института Химии Присадок  
Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант,  
[atakishiyeva.l.83@gmail.com](mailto:atakishiyeva.l.83@gmail.com), Баку

(б) Лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции» Института Химии Присадок  
Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, [parvin\\_sh@mail.ru](mailto:parvin_sh@mail.ru), Баку

(с) Лаборатория «Защитные органические соединения» Института Химии Присадок Ми-  
нистерства Науки и Образования Азербайджана, ведущий научный сотрудник, кандидат  
химических наук, [elbeibabaev@yahoo.de](mailto:elbeibabaev@yahoo.de), Баку

**Аннотация.** Азометиновые производные являются весьма востребованными орга-  
ническими соединениями и обладают широким спектром применения в различных отрас-  
лях. В представленной работе нами рассмотрены наиболее основные области применения  
оснований Шиффа (азометинов), преимущества и недостатки использования этих соедине-  
ний в тех или иных областях техники и производства. Показаны основные способы их по-  
лучения и методы проведения этих синтезов в условиях лабораторных и промышленных  
исследований.

**Ключевые слова:** основания Шиффа, азометины, металлокомплексы, диганды, ана-  
литическая химия, биоактивность, полимеры, красители.

## MAIN FIELD OF APPLICATION OF AZOMETHINES

© Mehdiyeva Lala Ashraf (a), Mammadova Parvin Shamxal (b),  
Babayev Elbey Rasim (c)

(a) Doctoral student of the laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of Chem-  
istry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan,  
[atakishiyeva.l.83@gmail.com](mailto:atakishiyeva.l.83@gmail.com), Baku

(b) Doctor of chemistry, head of laboratory "Lubricant-cooling compositions" of the Institute of  
Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan,  
[parvin\\_sh@mail.ru](mailto:parvin_sh@mail.ru), Baku

(c) Candidate of chemical sciences, leading researcher of laboratory "Protective organic com-  
pounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education, el-  
[beibabaev@yahoo.de](mailto:beibabaev@yahoo.de), Baku

**Abstract.** Azomethine derivatives are very popular organic compounds and have a wide  
range of applications in various industries. In the presented work, we consider the most basic areas  
of application of Schiff bases (azomethines), the advantages and disadvantages of using these

compounds in certain areas of technology and production. The main methods for their preparation and methods for carrying out these syntheses in laboratory and industrial research conditions are shown.

**Key words:** Schiff bases, azomethines, metal complexes, digands, analytical chemistry, bioactivity, polymers, dyes.

Основания Шиффа (азометины) и их металлокомплексы широко используются как в промышленном, так и в биологическом значении [1]. Шиффовы основания образуются в результате реакции конденсации аминогруппы с карбонильными соединениями, что приводит к образованию имидных групп ( $-C=N-$ ). В последнее время макроциклические лиганды Шиффовых оснований в неорганической химии являются мотивирующей темой и постоянно набирают популярность в исследованиях ученых благодаря их разносторонним применениям в таких отраслях, как производство полимеров, красителей, а также фармацевтика. В работе обсуждаются чрезвычайно хорошо организованные и простые методы зеленого синтеза оснований Шиффа и их металлокомплексов. Было изучено и обсуждено значение зеленой химии и эффективных практических методов, таких как микроволновое облучение, реакция на водной основе, УФ-излучение и механохимия, метод ультразвуковой обработки звукохимия (сонохимия), а также несколько традиционных методов.

Целью зеленого синтеза является ограничение количества опасных соединений, используемых в синтезе, и их сброса в окружающую среду. По сравнению с традиционными подходами экологически чистые методы должны улучшить селективность, минимизировать время реакции и упростить разделение продуктов [2]. Лиганды оснований Шиффа и их металлокомплексы хорошо известны своими фармакологическими эффектами и разнообразным применением в широком спектре отраслей промышленности. Они выполняют множество важнейших биологических и фармакологических функций. Цель этого исследования — сосредоточить внимание на экологически чистых синтетических методах, используемых при синтезе оснований Шиффа, чтобы обнаружить наиболее эффективные способы, которые обеспечивают лучший выход за меньшее время и при этом являются экологически безопасными. В исследовании рассматриваются семь стратегий зеленого синтеза для получения лигандов оснований Шиффа и их металлокомплексов, включая использование природных кислот в качестве катализатора, воды в качестве зеленого растворителя, микроволнового облучения, измельчения, шаровой мельницы, промышленных отходов и яичного белка.

В обзорной работе [3] авторы обсуждают синтез азометиновых лигандов Шиффового основания (SBL) и их металлокомплексов (MC) с использованием трех различных методов: обычного нагрева, микроволнового нагрева и сонохимического подхода, а также их жизненно важных применений. Показан исчерпывающий обзор преимуществ и недостатков каждого метода, а также их влияния на свойства конечного продукта. Обычный нагрев является наиболее широко используемым методом, но он может потребовать высоких температур и длительного времени реакции. Микроволновое нагревание — альтернативный метод, который обеспечивает более быстрый нагрев и сокращение времени реакции, но требует тщательного контроля условий реакции, чтобы избежать перегрева и нежелательных побочных реакций. Звукохимия(сонохимия) — относительно новый метод, который более



эффективен, чем традиционный метод нагревания, но он довольно дорог и требует тщательного контроля условий реакции во избежание нежелательных побочных реакций. Широкое использование SBL и MC в биологии, промышленности, медицине и синтезе делает их невероятно интересными областями исследования. Рост интереса к экологически безопасным практикам также объясняется повышенным вниманием к экологической устойчивости.

Азометины, часто используемые в промышленных целях, обладают широким спектром биологических свойств. Так, в работе [4] осуществлен экспресс-синтез ряда биологически активных азометинов в природных растворителях. Определен процентный выход продукта в различных растворителях. Целью данного исследования было изучить процентные выходы и время, необходимое для завершения реакции оснований Шиффа в зеленых растворителях.

Некоторые азометины, включая замещенные бензилиден-4-хлорбензоламины (Е-имины), были синтезированы в присутствии летучей золы реакцией, катализируемой микроволновой конденсацией 4-хлоранилина и замещенных бензальдегида в условиях отсутствия растворителей [5]. Установлено, что выход иминов составляет более 85%. Чистота всех иминов проверена с использованием их физических констант и данных УФ-, ИК- и ЯМР-спектров. Эти спектральные данные были сопоставлены с константами заместителей Гаммета и параметрами F и R с использованием одиночных и мультилинейного регрессионного анализа. По результатам статистического анализа установлено влияние заместителей на вышеуказанные спектральные данные. Антимикробную активность всех иминов изучали с использованием стандартных методов.

Сообщается [6], что основания Шиффа - это универсальные лиганды, часто используемые в органической и аналитической химии. Эти соединения и их металлокомплексы очень важны в качестве катализаторов в различных процессах, биологических системах, полимерах, красителях, а также в медицине и фармацевтике. Их используют в противозачаточных средствах, упаковках для пищевых продуктов и в качестве детектора O<sub>2</sub>. В этом обзоре обобщены приложения оснований Шиффа и их комплексов.

Авторы работы [7] показали, что химики и биологи уделяли значительное внимание лигандам основаниям Шиффа и их металлокомплексам из-за их промышленного использования и биологической активности. В этой работе обсуждаются некоторые их применения. Использование комплексов рутения в качестве катализаторов тонкой химии получило быстрое развитие в последние десятилетия. Метатезис алкенов, изомеризация, гидрирование, окисление, эпоксидирование, циклопропанирование и т. д. усиливаются каталитической активностью рутениевых комплексов. Комплексы оснований Шиффа, полученные из аминокислот, используются для изучения многочисленных биологических реакций *in vivo*. При хелатировании ионами металлов биологическая активность Шиффовых оснований либо увеличивается, либо снижается. В промышленных операциях, а также во вспомогательных целях, таких как кислотная очистка, кислотное травление, кислотное удаление накипи и подкисление нефтяных скважин, в промышленности широко используются кислотные растворы. В качестве пластификаторов и стабилизаторов полимера, ингибиторов полимеризации, антиоксидантов и т. д. используют комплексы оснований Шиффа того же гидразона.

Синтез и применение оснований Шиффа и их металлокомплексов вызвали большой интерес и озабоченность во всех аспектах химии и смежных областях, таких как биология

и физика [8]. Основания Шиффа и их металлокомплексы используются в количественном анализе, фотометрическом анализе, флуориметрии, в качестве потенциометрических сенсоров, в экстракции растворителями, в качестве сорбента для твердофазной экстракции, в высокоэффективной жидкостной хроматографии, в антимикробных исследованиях, в качестве регуляторов роста растений, в качестве инсектицидов. в качестве катализатора, в антифертильной и ферментативной активности, в качестве красителей, полимеров и других различных применений. Работы по применению оснований Шиффа и их металлокомплексов ограничены. В обзоре подведены итоги получения оснований Шиффа как доноров и стабилизаторов металлов в высокой степени окисления и их применения.

Металлические комплексы на основе Шиффа привлекли значительное внимание научного сообщества благодаря своим уникальным свойствам и универсальному применению в различных областях, включая промышленность и биологию. Эти комплексы проявляют различную биологическую активность. Кроме того, они обладают исключительной каталитической активностью в отношении широкого спектра соединений. В этом обзоре представлено всестороннее исследование истории, химии, синтеза и различных применений металлических комплексов на основе лигандов Шиффа с упором на их биологическое и каталитическое применение. В обзоре освещается текущее состояние исследований и будущие направления в этой области, что делает его ценным ресурсом для исследователей и специалистов в области неорганической химии [9].

Основания Шиффа и их комплексы переходных металлов охватили большую область химии, на которую сейчас обращают внимание. Лиганды оснований Шиффа рассматриваются как особые лиганды. Однако у них простой метод приготовления; но их универсальное применение делает его уникальным соединением в координационной химии, аналитической химии, катализе, фармацевтической химии и т. д. Биологическая активность оснований Шиффа и их комплексов. были широко изучены [10]. В этом обзоре витиевато излагаются синтез и разнообразные применения некоторых оснований Шиффа с их комплексами переходных металлов.

Основания Шиффа и их металлокомплексы стали хорошо известны своими каталитическими (например, в различных синтетических процессах) и биологическими свойствами с момента их открытия Хьюго Шиффом в 1864 году [11]. Эти соединения используются в качестве универсальных инструментов во многих приложениях, таких как флуоресцентные датчики включения/выключения для определения различных аналитов (например, металлических компонентов). Таким образом, они могут предложить способ идентифицировать токсичные ионы и/или определить их видообразование в окружающей среде. В этом обзоре рассматривается широкий спектр оснований Шиффа, которые используются для определения катионов и анионов металлов в различных видах окружающей среды и биологических средах.

АзOMETины и их комплексы представляют собой универсальные соединения, широко используемые в промышленных целях, а также проявляющие широкий спектр биологической активности [12]. Многие комплексы оснований Шиффа проявляют превосходную каталитическую активность в различных реакциях и в присутствии влаги. За последние несколько лет появилось много сообщений об их применении в гомогенном и гетерогенном катализе. Высокая термическая и влагостабильность многих базовых комплексов Шиффа оказались ценными для их применения в качестве катализаторов в реакциях, протекающих

при высоких температурах. Активность обычно увеличивается за счет комплексообразования, поэтому понимание свойств как лигандов, так и металла может привести к синтезу высокоактивных соединений. Влияние некоторых металлов на биологическую активность этих соединений и их внутренний химический интерес как мультидентатных лигандов привели к значительному расширению изучения их координационного поведения. Разработка новых химиотерапевтических оснований Шиффа и их металлокомплексов в настоящее время привлекает внимание химиков-медиков. В обзоре собраны примеры наиболее перспективных прикладных оснований Шиффа и их комплексов в различных областях.

Сообщается [13], что многие основания Шиффа и их комплексы проявляют превосходную каталитическую активность в различных реакциях и в присутствии влаги.

За последние несколько лет появилось много сообщений об их применении в катализе в гомогенных и гетерогенных средах. Высокая термическая и влагостабильность многих комплексов Шиффа была полезным атрибутом для их применения в качестве катализаторов в реакциях, протекающих при высоких температурах. Эти соединения и их внутренний химический интерес как мультидентатных лигандов побудили значительный рост в изучении их координационного поведения. Разработка новых химиотерапевтических оснований Шиффа и их металлокомплексов в настоящее время привлекают внимание медицинских работников. В этом обзоре собраны различные методы синтеза и применения оснований Шиффа и их металлокомплексов.

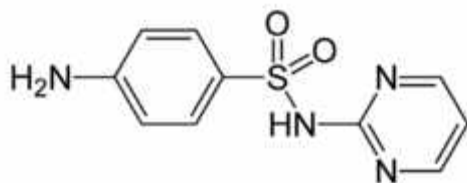
Отмечается [14,15], что зеленая химия – это область, которая подразумевает инструменты и процедуры, с помощью которых предлагает значительные экологические и финансовые преимущества по сравнению с традиционными синтетическими методами. Современное внимание к зеленой химии выявило дополнительную потребность в органическом синтезе, в котором компоненты должны располагаться в различных реакционных средах, что снижает использование токсичных органических веществ, растворителей или токсичных химикатов. Эти «зеленые» методы должны повысить селективность, сократить время реакции и сделать продукты изоляции проще, чем обычные маршруты. В этом исследовании делается попытка сосредоточиться на методах зеленого синтеза, используемых для синтеза оснований Шиффа, чтобы найти лучшую технику, которая обеспечит более высокие выходы за более короткое время и в экологически чистых условиях.

В работе [16] представлен обзор работ в области комплексообразования и аналитического применения макроциклических поли Шиффовых оснований с ионами переходных металлов, осуществленных в течении последних десяти лет.

Целью работы [17] является предоставление обзора биологического применения макроциклов основания Шиффа и их металлокомплексов с упором на синтез соединений и их использование в качестве антибактериальных и противогрибковых средств. Кратко рассмотрена литература по данной теме, опубликованная в новом столетии. Это информативный отчет, в котором собрана информация по рассматриваемой теме в краткой систематической форме, и можно ожидать, что он будет полезен в качестве быстрого каталога литературы для исследователей, работающих в этой и смежных областях.

В обзоре [18] обобщены сведения о синтезе, характеристике и антимикробной активности металлокомплексов сульфаниламидных препаратов, учитывая важность комплексов переходных металлов на основе сульфаниламидных препаратов. Некоторые плодородные связи содержат альдегиды или амины, но связь (C=N) предположительно объясняется более

стабильной ролью оснований Шиффа во многих ситуациях. Соединения, содержащие азометиновую группу ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ), известны как основания Шиффа, и в настоящее время внимание уделяется разработке нового химиотерапевтического основания Шиффа. Сульфадиазин – сульфаниламидный антибиотик, внесенный в список основных лекарственных средств Всемирной организации здравоохранения. Он работает, предотвращая выработку бактериями клетками фолата, который убивает бактерии, вызывающие инфекции. Его обычно используют для лечения инфекций мочевыводящих путей.



сульфадиазин

Таким образом, можно заключить, что различные аминокислоты, альдегиды или кетоны используются в процессе конденсации для получения Шиффовых оснований, которые являются ценными химическими молекулами [19]. Эти лиганды считаются предпочтительными, поскольку их можно легко получить путем конденсации и можно использовать в качестве детектора  $\text{O}_2$ . Они имеют множество применений в области медицины и фармакологии; координационной химии; в производстве упаковок для еды; красителей; и полимеров. Комплексы переходных металлов, включая медь, цинк и кадмий, являются хорошими предшественниками для производства наночастиц металлов или халькогенидов металлов, поскольку они содержат иминные лиганды. Из-за многочисленных применений в фармакологии, в последние годы исследователи сосредоточили большое внимание на основаниях Шиффа. Развитие органической химии, поиск новых оснований Шиффа позволит расширить исследования в этой области и определить новые направления применения азометинов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yadav P., Poddar D., Purnima J. Chemistry of Schiff Base Synthesis and their Applications: A Greener Approach // Chapter in Book Applications of Biodegradable and Bio-Based Polymers for Human Health and a Cleaner Environment. Apple Academic Press. 2021. 22 p.
2. Nagar S., Raizada S., Tripathi N. A review on various green methods for synthesis of Schiff base ligands and their metal complexes // Results in Chemistry. 2023. Vol. 6. N 1. Pp. 101153-101159
3. Pathan I., Patel M. A comprehensive review on the synthesis and applications of Schiff base ligand and metal complexes: A comparative study of conventional heating, microwave heating, and sonochemical methods // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 158. N 1. Pp. 111464-111472
4. Phadnaik G. Green synthesis of Azomethines in natural solvents // Research Journal of Chemical Sciences. 2020. Vol. 10. N 3. Pp. 44-47
5. Suresh R., Sakthinathan S.P., Kamalakkannan D. Solvent-free synthesis of azomethines, spectral correlations and antimicrobial activities of some E-benzylidene-4-chlorobenzenamines // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2015. Vol. 29. N 2. Pp. 275-290

6. Prakash A., Adhikari D. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review // *International Journal of ChemTech Research*. 2011. Vol. 3. N 4. Pp. 1891-1896
7. Singh A., Gogoi H., Barman P. General Applications of Schiff Bases and Their Metal Complexes // Chapter in book *Schiff Base Metal Complexes: Synthesis and Applications*. 2023. 191 p.
8. Nworie F., Nwabue F.I., Elom N. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications // *Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine*. 2016. N 3. Pp. 167-180
9. Boulechfar Ch., Ferkous H., Delimi A. Schiff Bases and Their Metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications // *Inorganic Chemistry Communications*. 2023. N 1. Pp. 263-279
10. Ghosh P., Kumar Dey Sh., Hosna A. A review on synthesis and versatile applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes // *Egyptian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 63. N 2. Pp. 158-182
11. Berhanu A., Mohiuddin G., Kumar Malik A. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors // *Trends in Analytical chemistry (TrAC)*. 2019. Vol. 116. N 1. Pp. 74-91
12. Abu-Dief M.A., Mohammed M.A. 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. 119-131
13. Dalia S., Afsari F., Hossain S. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application // *International Journal of Chemical Studies*. 2018. Vol. 6. N 3. Pp. 2859-2866
14. Mahmood A. Green synthesis of Schiff bases: a review study // *Iraq Journal of Pharm*. 2021. Vol. 18. N 2. Pp. 180-193
15. Alkhatib F., Hameed A., Saygal A. Green-synthesis and characterization for new Schiff-base complexes; spectroscopy, conductometry, Hirshfeld properties and biological assay enhanced by in-silico study // *Arabian Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 13. N 8. Pp. 6327-6340
16. Menon S.K., Jogani S.K., Agrawal Y.K. Macrocyclic Schiff bases and their analytical applications // *Macrocyclic Schiff bases*. 2000. Vol. 19. N 5. Pp. 361-410
17. Golbedaghi R., Tabanez A., Esmayeli S. Biological Applications of Macrocyclic Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: A Survey of the Literature (2005–2019) // *Applied Organometallic Chemistry*. 2020. Vol. 34 N 10. Pp. 5884-5901
18. Furat A.Y., Dawood F., Kadhim R. Synthesis and Applications of Schiff Bases from some sulfa drugs and their metal complexes: review // *Der Pharma Chemica*. 2022. Vol. 14. N 12. Pp. 212-218
19. Quadri S.M., Surana M. A Study of Application, Structure and Properties of some Schiff Base Metal Complexes // *Journal of Advances and Scholar Researches in Allied Education*. 2022. Vol. 19. N 4. Pp. 13-22

#### REFERENCES

1. Yadav P., Poddar D., Purnima J. Chemistry of Schiff Base Synthesis and their Applications: A Greener Approach // Chapter in Book *Applications of Biodegradable and Bio-*

Based Polymers for Human Health and a Cleaner Environment. Apple Academic Press. 2021. 22 p.

2.Nagar S., Raizada S., Tripathee N. A review on various green methods for synthesis of Schiff base ligands and their metal complexes // Results in Chemistry. 2023. Vol. 6. N 1. Pp. 101153-101159

3.Pathan I., Patel M. A comprehensive review on the synthesis and applications of Schiff base ligand and metal complexes: A comparative study of conventional heating, microwave heating, and sonochemical methods // Inorganic Chemistry Communications. 2023. Vol. 158. N 1. Pp. 111464-111472

4.Phadnaik G. Green synthesis of Azomethines in natural solvents // Research Journal of Chemical Sciences. 2020. Vol. 10. N 3. Pp. 44-47

5.Suresh R., Sakthinathan S.P., Kamalakkannan D. Solvent-free synthesis of azomethines, spectral correlations and antimicrobial activities of some E-benzylidene-4-chlorobenzenamines // Bull. Chem. Soc. Ethiop. 2015. Vol. 29. N 2. Pp. 275-290

6.Prakash A., Adhikari D. Application of Schiff bases and their metal complexes-A Review // International Journal of ChemTech Research. 2011. Vol. 3. N 4. Pp. 1891-1896

7.Singh A., Gogoi H., Barman P. General Applications of Schiff Bases and Their Metal Complexes // Chapter in book Schiff Base Metal Complexes: Synthesis and Applications. 2023. 191 p.

8.Nworie F., Nwabue F.I., Elom N. Schiff bases and schiff base metal complexes: from syntheses to applications // Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine. 2016. N 3. Pp. 167-180

9.Boulechfar Ch., Ferkous H., Delimi A. Schiff Bases and Their Metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications // Inorganic Chemistry Communications. 2023. N 1. Pp. 263-279

10.Ghosh P., Kumar Dey Sh., Hosna A. A review on synthesis and versatile applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes // Egyptian Journal of Chemistry. 2019. Vol. 63. N 2. Pp. 158-182

11.Berhanu A., Mohiuddin G., Kumar Malik A. A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors // Trends in Analytical chemistry (TrAC). 2019. Vol. 116. N 1. Pp. 74-91

12.Abu-Dief M.A., Mohammed M.A. 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. 119-131

13.Dalia S., Afsari F., Hossain S. A short review on chemistry of schiff base metal complexes and their catalytic application // International Journal of Chemical Studies. 2018. Vol. 6. N 3. Pp. 2859-2866

14.Mahmood A. Green synthesis of Schiff bases: a review study // Iraq Journal of Pharm. 2021. Vol. 18. N 2. Pp. 180-193

15.Alkhatib F., Hameed A., Saygal A. Green-synthesis and characterization for new Schiff-base complexes; spectroscopy, conductometry, Hirshfeld properties and biological assay enhanced by in-silico study // Arabian Journal of Chemistry. 2020. Vol. 13. N 8. Pp. 6327-6340

16.Menon S.K., Jogani S.K., Agrawal Y.K. Macrocyclic Schiff bases anr their analytical applications // Macrocyclic Schiff bases. 2000. Vol. 19. N 5. Pp. 361-410

17. Golbedaghi R., Tabanez A., Esmayeli S. Biological Applications of Macrocyclic Schiff Base Ligands and Their Metal Complexes: A Survey of the Literature (2005–2019) // Applied Organometallic Chemistry. 2020. Vol. 34 N 10. Pp. 5884-5901

18. Furat A.Y., Dawood F., Kadhim R. Synthesis and Applications of Schiff Bases from some sulfa drugs and their metal complexes: review // Der Pharma Chemica. 2022. Vol. 14. N 12. Pp. 212-218

19. Quadri S.M., Surana M. A Study of Application, Structure and Properties of some Schiff Base Metal Complexes // Journal of Advances and Scholar Researches in Allied Education. 2022. Vol. 19. N 4. Pp. 13-22

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ АЦИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© Расулов Чингиз Князь оглу (а), Гейдарли Гюнай Заман гызы (b),  
Гасанова Гюльшан Джаббар гызы (с), Исмайлова Арзу Сархан гызы (d)

- (а) Лаборатория «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, заведующий, доктор химических наук, [rchk49@mail.ru](mailto:rchk49@mail.ru), Баку
- (b) Лаборатория «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, [heyderligunay6@gmail.com](mailto:heyderligunay6@gmail.com), Баку
- (с) Лаборатория «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, [gulwen.hesenova@inbox.ru](mailto:gulwen.hesenova@inbox.ru), Баку
- (d) Лаборатория «Химия и технология циклоалкилфенолов» Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана, младший научный сотрудник, [meh\\_nur@mail.ru](mailto:meh_nur@mail.ru), Баку

**Аннотация.** Реакция ацилирования фенолов и их функциональнозамещенных производных является одной из классических реакций современной органической химии. Она имеет высокую практическую ценность, поскольку лежит в основе промышленного получения целого ряда важных органических химикатов. В представленной работе показаны основные типы ацилирования фенолов, а также области применения полученных ацилфенолов, указаны основные виды электрофильных реагентов (ангидриды, галогенангидриды, кислоты), условия протекания описанных реакций. Отмечается, что среди основных и наиболее широко используемых ацилирующих реагентов выделяется уксусная кислота и ее ангидрид. В представленной работе рассмотрены основные результаты исследований в области ацилирования фенолов и их производных уксусной кислотой и ее ангидридом, а также показаны результаты собственных исследований авторов работы.

**Ключевые слова:** ацилирование, фенолы, алкилфенолы, уксусная кислота, ангидрид уксусной кислоты, ацилирующие агенты.

## SOME REGULARITIES OF THE ACYLATION REACTION OF PHENOLS AND THEIR DERIVATIVES

© Rasulov Chingiz Knyaz (a), Heydarli Gunay Zaman (b),  
Gasanova Gulshen Jabbar (c), A.S. Ismayilova Arzu Sarhan (d)

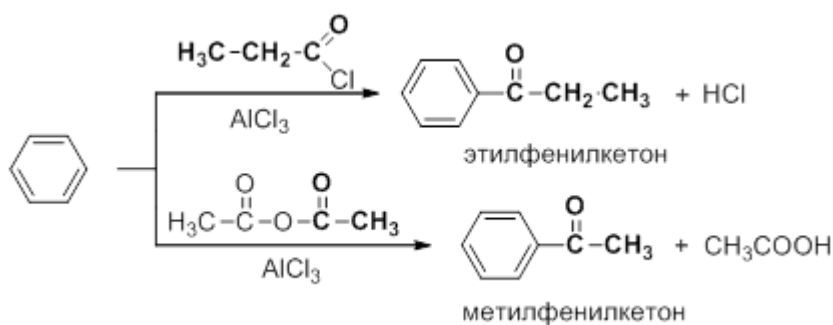


- (a) Doctor of Chemical Sciences, Professor, head of Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, rchk49@mail.ru
- (b) Doctoral student of the laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, heyderligunay6@gmail.com
- (c) Candidate of chemical sciences, leading researcher. Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, gulwen.hesenova@inbox.ru
- (d) Junior researcher Laboratory "Chemistry and Technology of Cycloalkylphenols" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, meh\_nur@mail.ru, Baku

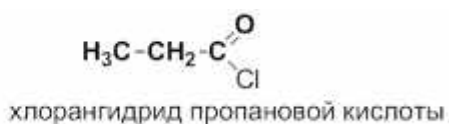
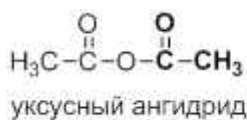
**Abstract.** The acylation reaction of phenols and their functionally substituted derivatives is one of the classic reactions of modern organic chemistry. It has high practical value because it underlies the industrial production of a number of important organic chemicals. The presented work shows the main types of acylation of phenols, as well as the areas of application of the resulting acylphenols, indicates the main types of electrophilic reagents (anhydrides, acid halides, acids), and the conditions for the occurrence of these reactions. It is noted that among the main and most widely used acylating reagents are acetic acid and its anhydride. The presented work discusses the main results of research in the field of acylation of phenols and their derivatives with acetic acid and its anhydride, and also shows the results of the authors' own research.

**Key words:** acylation, phenols, alkylphenols, acetic acid, acetic anhydride, acylating agents.

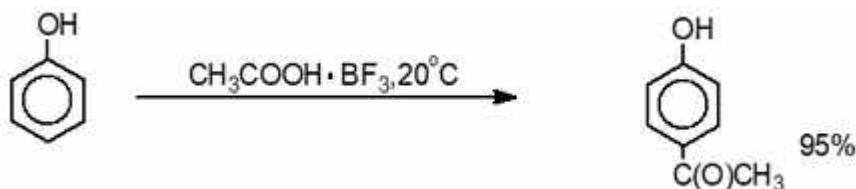
Ацилирование ароматических соединений является одним из важнейших методов синтеза ароматических кетонов. Эту реакцию проводят в присутствии ацилирующих агентов, в качестве которых обычно используют ангидриды и галогенангидриды карбоновых кислот. Реакция проводится в присутствии катализаторов Фриделя-Крафтса по нижеприведенной схеме:



Ацилирующие агенты:



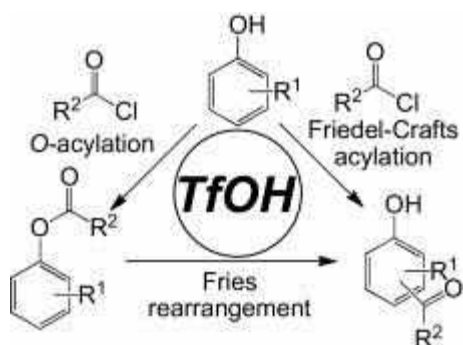
Однако в классическом варианте реакции ацилирования фенолов по Фриделю-Крафтсу с использованием ацилгалогенида в присутствии  $AlCl_3$  наблюдаются достаточно неудовлетворительные выходы целевых продуктов. Поскольку в этой реакции также участвует и гидроксильная группа фенола. Поэтому более эффективным вариантом реакции является применение в качестве ацилирующего агента комплекса карбоновой кислоты с трехфтористым бором по схеме:



Механизм реакции ацилирования фенолов, а также некоторые специфичности этой реакции неоднократно обсуждались в работах [1-5]. Однако, исследования в области изучения реакции ацилирования фенолов остаются актуальными и по сегодняшний день. В данной статье нами рассмотрены результаты исследований в области ацилирования фенолов и их функционализированных производных.

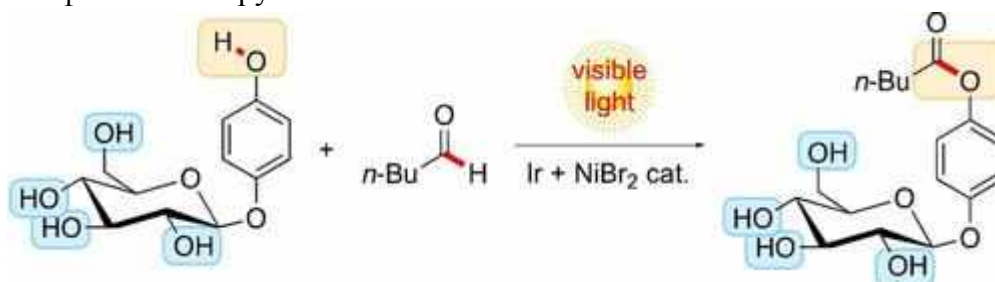
Так, в работе [6] сообщается, что эффективное повышение ценности лигнина для производства дорогостоящих химических продуктов может повысить производительность и прибыльность биоперерабатывающих заводов. Преобразование молекул, полученных из лигнина, таких как фенолы, в дорогостоящие химикаты, является эффективным способом совместить низкое воздействие на окружающую среду со значительными экономическими выгодами. Селективное *O*-ацилирование фенольных соединений с целью получения сложных эфиров фенола, имеющих разнообразное применение, весьма привлекательно. В этой работе авторы сообщают об эффективном и удобном однореакторном методе селективного *O*-ацилирования фенолов при комнатной температуре на воздухе. Впервые в качестве ацилирующих реагентов использованы распространенные, безопасные и стабильные органические соли. Реакцию опосредовал трифторид диэтиламиносеры (ДАСТ), который одновременно действовал как активатор фенолов и реагент дезоксифторирования органических солей. Фенольные эфиры почти количественно производились из широкого спектра фенолов, включая субстраты, полученные из лигнина. Этот новый метод существенно отличается от существующих способов, а научное открытие об активации фенольных гидроксильных групп поучительно для изучения новых химических реакций.

Реакции с участием производных фенола и ацилхлоридов необходимо контролировать на предмет конкурентного *O*-ацилирования и *C*-ацилирования (ацилирования Фриделя-Крафтса и перегруппировок Фриса) в кислой среде. Исследована степень протекания этих реакций в трифторметансульфоновой кислоте (TfOH), которая используется в качестве катализатора и растворителя [7]. Хотя для эффективного *O*-ацилирования был необходим разбавленный TfOH, для эффективного *C*-ацилирования в мягких условиях требовался концентрированный TfOH. Эти результаты были применены к новому синтезу производных гомотирозина. Как перегруппировка Фриса - Asp(OBn)-OMe, так и ацилирование фенола по Фриделю-Крафтсу с помощью *N*-TfA-Asp(Cl)-OMe в TfOH образовали гомотирозиновый скелет с последующим восстановлением и снятием защиты с образованием гомотирозинов, поддерживающих стереохимию Asp. в оптически чистой форме.



Широкий спектр спиртов, фенолов, аминов и тиолов эффективно ацилировали ангидридами и хлоридами карбоновых кислот в присутствии гидротальцита в условиях без растворителей при комнатной температуре с хорошими и высокими выходами. Экологичные условия и возможность повторного использования катализатора являются наиболее важными преимуществами этого протокола [8].

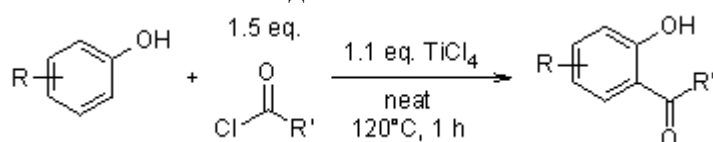
Отмечается [9], что эфиры синтезируются из фенолов и альдегидов путем сочетания фенокисельных и ацильных радикалов, которые временно генерируются. Реакция предлагает удобный метод специфического ацилирования фенольных гидроксильных групп в присутствии алифатических групп.



Сообщается, что существует удобный метод специфического ацилирования фенольных гидроксильных групп радикальным путем. Когда смесь альдегида и фенола в этилацетате облучают синим светом в присутствии катализаторов на основе бромиды иридия и никеля при температуре окружающей среды, фенокисельные и ацильные радикалы временно генерируются *in situ* и перекрестно соединяются с образованием сложного эфира. Алифатические гидроксигруппы остаются нетронутыми в условиях реакции.

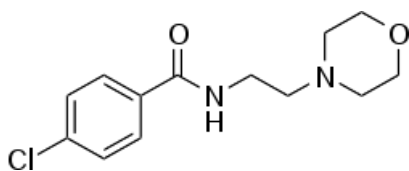
Был разработан высокоэффективный метод без растворителя с использованием экологически чистого гетерогенного многоазового катализатора на основе хлорида кобальта в условиях окружающей среды для O-ацилирования различных спиртов и фенолов ацетилхлоридом с отличным выходом за короткое время реакции. Катализатор многократно перерабатывается без потери каталитической активности [10].

Использование хлорида титана (IV) в качестве кислоты Льюиса для прямого *орто*-ацилирования фенолов и нафтолов оказывается удобным, более общим и прямым путем к получению различных гидроксиарилкетонов [11]. Этот путь является региоселективным и в большинстве случаев приводит к получению *орто*-C-ацилированных продуктов с удовлетворительными или высокими выходами.

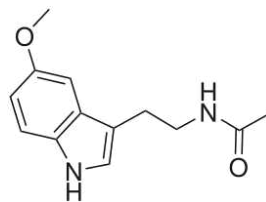


Опасная и токсичная природа многих растворителей, в частности органических растворителей, которые широко используются в крупных масштабах для органических реакций, превратилась в серьезную угрозу для окружающей среды [12]. Поэтому в последнее время в области зеленого синтеза значительное внимание уделяется разработке каталитических реакций без растворителей. Реакция без растворителя или в твердом состоянии может быть осуществлена с использованием реагентов по отдельности или слиянием их с глинами, цеолитами, диоксидом кремния, оксидом алюминия или другими субстратами. Эфиры, тиоэфиры и амиды являются важными и ценными соединениями в области промышленности, медицины, фармацевтики и гетероциклической химии. В этой статье описаны различные системы, не содержащие растворителей, для синтеза сложных эфиров, тиоэфиров и амидов путем ацилирования спиртов, фенолов, тиолов и аминов. В этом обзоре авторы суммировали результаты, представленные в основном за последние годы.

В работе [13] для широкого спектра субстратов был разработан синтетический подход, стимулируемый диоксидом углерода, для прямого амидирования между неактивированными солями тиокислот и аминами в мягких условиях. Этот метод позволял получать амиды с выходами от хороших до превосходных в условиях отсутствия переходных металлов и активирующих реагентов, что резко контрастирует с ранними методологиями синтеза амидов, основанными на катализе переходными металлами. Этот метод предлагает более экологичный протокол, не содержащий переходных металлов, применимый к фармацевтическим препаратам. Также было обнаружено, что фенольные соединения являются подходящими субстратами ацилирования, единственным побочным продуктом которого является тиосульфид калия KHS. Более того, этот подход был применен для амидного синтеза ценных биологически активных молекул, таких как моклобемид, мелатонин и фунгицид. Понимание механизма реакции с участием диоксида углерода было получено с помощью ЯМР-спектроскопии и компьютерных расчетов. Был предложен вероятный механизм, который включает слабые взаимодействия между диоксидом углерода и тиоацетатом калия в состоянии динамического равновесия с образованием шестичленного кольца.



моклобемид



мелатонин

Использование метансульфоновой кислоты в качестве кислоты Бренстеда для прямого *орто*-ацилирования фенолов и нафтолов оказывается удобным, более общим и прямым путем получения различных гидроксиарилкетонов [14]. Этот путь является региоселективным и в большинстве случаев приводит к получению *орто*-С-ацилированных продуктов с удовлетворительными или высокими выходами. Реакции без растворителя, описанные ниже, оказались экологически безопасными с точки зрения более быстрой реакции, благоприятных условий и более высокого выхода желаемых продуктов.

Исследовано ацилирование по Фриделю-Крафтсу трех ароматических соединений хлористым ацетилом, катализируемое двумя видами ионных жидкостей. Ионные жидкости на основе имидазолия показали, как высокую активность, так и высокую селективность в

этой реакции. В частности, каталитический эффект ионных жидкостей на основе имидазолия резко усиливается для ионных жидкостей, содержащих анионы  $\text{BF}_4^-$  и  $\text{Br}^-$ . Влияние различных типов анионов, дозировки ионной жидкости, температуры и времени реакции исследовали с использованием  $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$  или  $[\text{Bmim}]\text{Br}$  в качестве катализатора. Результаты показывают, что ионные жидкости можно использовать как в качестве катализатора, так и растворителя [15-17].

Кремнеземсерная кислота использовалась в качестве гетерогенного катализатора ацетилирования различных фенолов, аминов и тиолов в условиях без растворителей при комнатной температуре [18]. Деактивированные субстраты также быстро ацетируются, и метод показал преимущественную эффективность и селективность ацетилирования аминогруппы в присутствии гидроксильной группы, в которой не наблюдалось С-ацилирования.

В нашей работе [19] приведены результаты циклоалкилирования фенола дипреном, дипентеном и их смесью в присутствии катализатора КУ-23, изучены влияния кинетических параметров на выход целевых продуктов. Температуру реакций варьировали в интервале от 80 до 140 °С, продолжительность реакций от 2 до 6 ч, мольное соотношение п-крезола к циклену от 2:1 до 1:2 моль/моль, количество катализатора - 5-15%. Выявлено, что для получения максимального выхода 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов необходимы следующие условия: температура 130-140 °С, продолжительность реакции 5-6 ч, мольное отношение п-крезола к метилциклоалкену 1:2 моль/моль и количество катализатора 12-15% в расчете на взятый п-крезол. При этом выход целевых - 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов составляет 66,7-70,8% (на взятый п-крезол), а селективность - 87,9-91,3% (по целевому продукту). Хроматографические исследования продуктов реакции циклоалкилирования п-крезола циклодимерами изопрена в присутствии катализатора КУ-23 показали, что в алкилате в основном содержатся 2-циклоалкилзамещенные фенолы (79,4-85,0%). После ректификации алкилата при низком давлении (5 мм рт.ст.) целевые продукты получали с чистотой 90,7-92,3%, структуры синтезированных соединений были подтверждены методами ИК-,  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопией, определены физико-химические показатели. Полученные 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолы подвергали ацилированию с уксусной кислотой в присутствии нано-структурированного  $\text{ZnCl}_2$ . Взаимодействием 2[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-4-метилфенолов с уксусной кислотой с использованием в качестве катализатора нано-размерного  $\text{ZnCl}_2$  были получены циклоалкилацетофеноны с выходом 65,6-68,4% от теории. Структуры синтезированных целевых продуктов подтверждены современными спектроскопическими методами, проведен элементный анализ, найдены физико-химические показатели синтезированных 2-гидрокси-3[3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил]-5-метилацетофенонов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Степачева А.А., Дмитриева А.А. Механизм ацилирования ароматических соединений в реакции Фриделя-Крафтса // Бюллетень науки и практики. 2017. № 2. С. 42-48
2. Нехорошев В.П., Князев А.С., Нифантьев В.И. Ацилирование о-крезола пиромеллитовым диангидридом // Нефтехимия. 2019. Т 59. № 6. С. 690-695
3. Verma S., Dubey A. Ацилирование фенола на полимерных нанокompозитах на основе диоксида кремния, функционализированного винилфосфоновой кислотой // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 6. С. 692-694

4. Минкин В.И., Дорофеев Г.Н. Формилирование и ацилирование органических соединений замещенными амидами карбоновых кислот // *Успехи химии*. 1960. Т. 29. № 11. С. 1301-1335
5. Пат. 2624220С1. Россия. 2016. Способ ацилирования гидроксиариллов винилацетатом / Беляцкий М.К., Наков Д.Д., Исаев А.Ю.
6. Zhang Zh., Zhao Z., Mingyang L. Acylation of phenols to phenolic esters with organic salts // *Green Chemistry*. 2022. Vol. 24. Pp. 9763-9771
7. Murashige R., Hayashi Y., Ohmori S. Comparisons of O-acylation and Friedel–Crafts acylation of phenols and acyl chlorides and Fries rearrangement of phenyl esters in trifluoromethanesulfonic acid: effective synthesis of optically active homotyrosines // *Tetrahedron*. 2011. Vol. 67. N 3. Pp. 641-649
8. Massah A., Kalbasi R., Toghiani M. Hydrotalcite as an Efficient and Reusable Catalyst for Acylation of Phenols, Amines and Thiols Under Solvent-free Conditions // *E-Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 9. N 4. Pp. 2501-2517
9. Kawasaki T., Ishida N., Murakami M. Photoinduced Specific Acylation of Phenolic Hydroxy Groups with Aldehydes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. Vol. 59. N 41. Pp. 18267-18271
10. Mulla Sh., Inamdar S., Pathan M. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 2012. Vol. 1. N 3. Pp. 31-35
11. Bensari A., Zaveri N. Titanium(IV) Chloride-Mediated Ortho-Acylation of Phenols and Naphthols // *ChemInform*. 2003. Vol. 34. N 2. Pp. 267-271
12. Kazemi M., Sanchez-Mendoza A., Ghobadi M. Solvent-Free Acylation of Alcohols, Phenols, Thiols and Amines // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. 2019. Vol. 2. N 1. Pp. 1-8
13. Wang H., Yudong L., Shaoli L. CO<sub>2</sub>-Promoted Direct Acylation of Amines and Phenols by the Activation of Inert Thioacid Salts // *ChemSusChem*. 2022. Vol. 15. N 10. Pp. 227-234
14. Naeimi H., Raesi A.H., Moradian M. Solvent-free direct ortho C-acylation of phenolic systems by methanesulfonic acid as catalyst // *Iranian Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 1. N 2. Pp. 65-70
15. Mingjian C., Wang X. Activity Investigation of Imidazolium-Based Ionic Liquid as Catalyst for Friedel–Crafts Alkylation of Aromatic Compounds // *Asian Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 27. N 2. Pp. 649-653
16. Surette J., Green L., Singer R. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel–Crafts acylation of ferrocene // *Chemical Communications*. 1996. Vol. 24. Pp. 2753-2755
17. Stark A., MacLean B., Singer R. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel–Crafts acylation reactions of ferrocene // *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1999. N 1. Pp. 63-66
18. Habibi D., Rahman P., Akbaripanah Z. Acetylation of Phenols, Anilines, and Thiols Using Silica Sulfuric Acid under Solvent-Free Conditions // *Journal of Chemistry*. 2013. N 2. Pp. 1-7
19. Гейдарли Г.З., Нагиева М.В., Агамалиев З.З., Расулов Ч.К. Синтез 2-гидрокси-3-(3(4)-метилциклогексен-3-ил-изопропил)-5-метилацетофенонов // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2022. Т 65. № 3. С 100-107

## REFERENCES

1. Stepacheva A.A., Dmitrieva A.A. The mechanism of acylation of aromatic compounds in the Friedel-Crafts reaction // *Bulletin of Science and Practice*. 2017. No. 2. P. 42-48
2. Nekhoroshev V.P., Knyazev A.S., Nifantiev V.I. Acylation of o-cresol with pyromellitic dianhydride // *Petrochemistry*. 2019. T 59. No. 6. P. 690-695
3. Verma S., Dubey A. Ацилирование фенола на полимерных нанокompозитах на основе диоксида кремния, функционализированного винилфосфоновой кислотой // *Кинетика и катализ*. 2021. Т. 62. № 6. С. 692-694
4. Minkin V.I., Dorofeenko G.N. Formylation and acylation of organic compounds with substituted amides of carboxylic acids // *Advances in Chemistry*. 1960. Vol. 29. No. 11. P. 1301-1335
5. Pat. 2624220C1. Russia. 2016. Method of acylation of hydroxyaryls with vinyl acetate / Belyatsky M.K., Nakov D.D., Isaev A.Yu. /
6. Zhang Zh., Zhao Z., Mingyang L. Acylation of phenols to phenolic esters with organic salts // *Green Chemistry*. 2022. Vol. 24. Pp. 9763-9771
7. Murashige R., Hayashi Y., Ohmori S. Comparisons of O-acylation and Friedel-Crafts acylation of phenols and acyl chlorides and Fries rearrangement of phenyl esters in trifluoromethanesulfonic acid: effective synthesis of optically active homotyrosines // *Tetrahedron*. 2011. Vol. 67. N 3. Pp. 641-649
8. Massah A., Kalbasi R., Toghiani M. Hydrotalcite as an Efficient and Reusable Catalyst for Acylation of Phenols, Amines and Thiols Under Solvent-free Conditions // *E-Journal of Chemistry*. 2012. Vol. 9. N 4. Pp. 2501-2517
9. Kawasaki T., Ishida N., Murakami M. Photoinduced Specific Acylation of Phenolic Hydroxy Groups with Aldehydes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2020. Vol. 59. N 41. Pp. 18267-18271
10. Mulla Sh., Inamdar S., Pathan M. Highly Efficient Cobalt (II) Catalyzed O-Acylation of Alcohols and Phenols under Solvent-Free Conditions // *Open Journal of Synthesis Theory and Applications*. 2012. Vol. 1. N 3. Pp. 31-35
11. Bensari A., Zaveri N. Titanium(IV) Chloride-Mediated Ortho-Acylation of Phenols and Naphthols // *ChemInform*. 2003. Vol. 34. N 2. Pp. 267-271
12. Kazemi M., Sanchez-Mendoza A., Ghobadi M. Solvent-Free Acylation of Alcohols, Phenols, Thiols and Amines // *Journal of Medicinal and Chemical Sciences*. 2019. Vol. 2. N 1. Pp. 1-8
13. Wang H., Yudong L., Shaoli L. CO<sub>2</sub>-Promoted Direct Acylation of Amines and Phenols by the Activation of Inert Thioacid Salts // *ChemSusChem*. 2022. Vol. 15. N 10. Pp. 227-234
14. Naeimi H., Raesi A.H., Moradian M. Solvent-free direct ortho C-acylation of phenolic systems by methanesulfonic acid as catalyst // *Iranian Journal of Catalysis*. 2011. Vol. 1. N 2. Pp. 65-70
15. Mingjian C., Wang X. Activity Investigation of Imidazolium-Based Ionic Liquid as Catalyst for Friedel-Crafts Alkylation of Aromatic Compounds // *Asian Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 27. N 2. Pp. 649-653
16. Surette J., Green L., Singer R. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate melts as reaction media for the Friedel-Crafts acylation of ferrocene // *Chemical Communications*. 1996. Vol. 24. Pp. 2753-2755

17. Stark A., MacLean B., Singer R. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel–Crafts acylation reactions of ferrocene // *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1999. N 1. Pp. 63-66

18. Habibi D., Rahman P., Akbaripanah Z. Acetylation of Phenols, Anilines, and Thiols Using Silica Sulfuric Acid under Solvent-Free Conditions // *Journal of Chemistry*. 2013. N 2. Pp. 1-7

19. Heydarli G.Z., Nagiyeva M.V., Agamaliyev Z.Z., Rasulov Ch.K. Synthesis of 2-hydroxy-3-(3(4)-methylcyclohexen-3-yl-isopropyl)-5-methylacetophenones // *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology*. 2022. Vol. 65. No. 3. Pp 100-107



УДК 691.22; 544.7

DOI: 10.34824/VKNIIRAN.2023.15.4.008

## ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С ДОБАВКОЙ НАНО- ПОРОШКА КРЕМНИЯ

© Абдуллаев Рамзан Магомедович (а), Абдуллаев Магомед Абдул-Ва-  
хабович (b), Абдуллаев Абухан Магомедович (с)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. Ибрагимова РАН, науч-  
ный сотрудник, [ramzan007abd@mail.ru](mailto:ramzan007abd@mail.ru), Грозный
- (b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. Ибрагимова РАН, науч-  
ный сотрудник, [mgdaa@mail.ru](mailto:mgdaa@mail.ru), Грозный
- (с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. Ибрагимова РАН, науч-  
ный сотрудник, [han-100@mail.ru](mailto:han-100@mail.ru), Грозный

**Аннотация.** Наночастицы в получении современных композиционных материалов играет ведущую роль благодаря своим уникальным свойствам. Исследованиями показано наличие наночастиц в порошке полисорба-энтеросорбента. Микрофотографии показывают, что в порошке имеются разные скопления и агломераты, размер наночастиц в которых колеблется от 10 до 50 нм. Кроме того, установлено, что введение гиперпластификатора Frem-Giper S-TB оказывает сильное влияние на значение поверхностного натяжения воды. С увеличением концентрации ПАВ оно плавно опускается от 72,5 мН/м до 43 мН/м. В присутствии Frem Giper S-TB поверхность зерен цемента под влиянием воды сильно разрушается с появлением больших трещин и впадин. Прочностные свойства в результате применения добавки Полисорба в отдельности и в комплексе с гиперпластификатором Frem Giper S-TB сравнительно высоки, отличающиеся от контрольных составов на 19 и 84% соответственно. Основываясь на таких результатах, вероятно, есть возможность использования настоящей комплексной добавки, состоящей из Полисорба и Frem Giper STB в производстве высококачественных композиционных строительных материалов.

**Ключевые слова:** наночастицы, поверхностное натяжение, полисорб, цементный камень, прочность.

## BASIC PROPERTIES OF CEMENT STONE WITH THE ADDITIVE OF SILI- CON NANOPOWDER

© Abdullaev Ramzan Magomedovich (a), Abdullaev Magomed Abdul-Vakhabovich  
(b), Abdullaev Abukhan Magomedovich (c)

- (a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Researcher,  
ramzan007abd@mail.ru, Grozny
- (b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Researcher,  
mgdaa@mail.ru, Grozny
- (c) H Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Researcher,  
han-100@mail.ru, Grozny

**Abstract.** Nanoparticles play a leading role in the production of modern composite materials due to their unique properties. Research has shown the presence of nanoparticles in polysorb-entersorbent powder. Microphotographs show that the powder contains various clusters and agglomerates, the size of nanoparticles in which ranges from 10 to 50 nm. In addition, it was found that the introduction of the hyperplasticizer Frem-Giper S-TB has a strong effect on the surface tension of water. With increasing surfactant concentration, it smoothly drops from 72.5 mN/m to 43 mN/m. In the presence of Frem Giper S-TB, the surface of cement grains under the influence of water is severely destroyed with the appearance of large cracks and depressions. The strength properties resulting from the use of the Polysorb additive alone and in combination with the hyperplasticizer Frem Giper S-TB are relatively high, differing from the control compositions by 19 and 84%, respectively. Based on these results, it is likely that it is possible to use a real complex additive consisting of Polysorb and Frem Giper STB in the production of high-quality composite building materials.

**Key words:** nanoparticles, surface tension, polysorb, cement stone, strength.

Оптимизация размеров и формы наночастиц при использовании их в виде модификаторов может привести к изменению ряда важнейших свойств уже хорошо известных строительных материалов как цемент, цементный камень и бетон, а также открыть новые области для их применения. Кроме того, важную роль занимают исследования по получению стабильности разрабатываемых наночастиц в целях длительного хранения, а также транспортировки с сохранением заданных физико-механических свойств [1]. Существуют также различные способы повышения сохранности свойств наноразмерных частиц, которые являются неотъемлемой частью при создании наноматериалов [2,3].

При получении цементобетонных смесей важнейшую роль в системе цемент-вода при использовании наночастиц кремния отводят реологии и гидратационным процессам [9-13]. Установлено, что введение наночастиц кремния оказывает влияние на сроки схватывания цементного теста, происходит их сокращение, в результате увеличения объема C-S-H-геля. Данное обстоятельство, очевидно, приводит к интенсификации процессов твердения и повышению прочностных характеристик цементного камня. Также, использование наночастиц сокращает количество новообразований портландита в межконтактной зоне [9,10].

В современном материаловедении в области изучения наночастиц и наноматериалов, а также их применения в цементных композитах. Потому, как полученные определенным способом наночастицы в основном не готовы к применению в целях улучшения качества каких-либо композиционных материалов.

Поэтому, целью настоящих исследований является использование порошка  $\text{SiO}_2$  (Полисорб-энтеросорбент) посредством изучения его размерных характеристик под воздействием изменяемых значений поверхностного натяжения воды затворения и дальнейшего применения в качестве модифицирующей добавки в цементный камень.

### МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В представленной работе использованы следующие материалы: ультрадисперсный нанопорошок кремния Полисорб-энтеросорбент [14]. Для проведения экспериментальных исследований в качестве основного вяжущего применялся портландцемент АО «Чеченцемент» ЦЕМ I 42,5 Н, основные свойства используемого цемента приведены в табл. 1.

**Таблица 1. Основные свойства цемента**

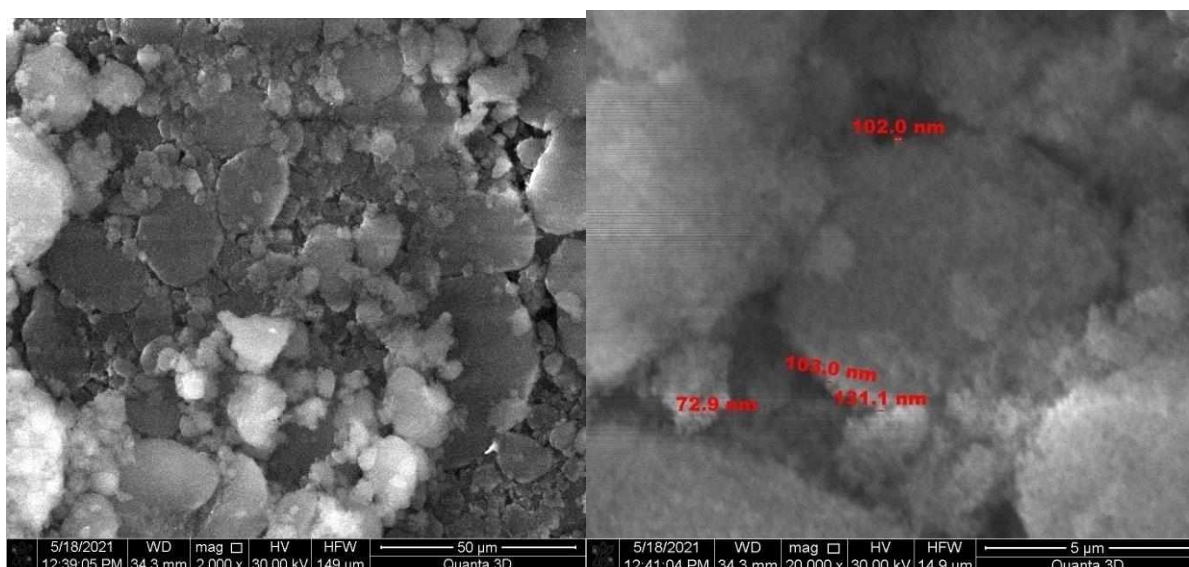
Завод изготовитель и марка	Удельная поверхность $\text{м}^2/\text{кг}$	НГ, %	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Сроки схватывания, час-мин.		Активность, Мпа, 28 сут	
				начало	конец	сжатие	изгиб
Чеченцемент ЦЕМ I42,5Н	330	25	3100	2-15	3-40	52,6	6,2

Гиперпластификатор Белорусского производства Frem Giper ST-B на основе поликарбоксилатных эфиров, которая вводилась с водой затворения в различных дозировках, по подвижности марка бетонной смеси оставалась постоянной П4 [15, 16]. Из исследованных компонентов была получена бетонная смесь с осадком конуса от 16 до 20 см, что соответствует марке по подвижности П4. В целях определения прочностных характеристик цементного камня изготавливались образцы балочки  $4*4*16$  см по ГОСТ 30744-2001 на стандартном полифракционном песке по требованиям ГОСТ 6139-03.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Порошок кремния очень плохо держится на поверхности и имеет очень низкую массу. Для получения микрофотографий, перед тем как поставить его в электронный микроскоп Quanta 3D 200i, на специальный столик для микроскопа углеродным скотчем прикрепили металлическую гайку. Утрамбовывая стеклянной палочкой, мелкими порциями набрали слой частиц порошка необходимой толщины. Чтобы при сдувании слабо закрепившиеся зерна порошка не слетали в камеру микроскопа, специально набирали массу толщиной 5 мм и более. При наличии толстого слоя образца, при химическом анализе сканирующий луч микроскопа не пробивает образец.

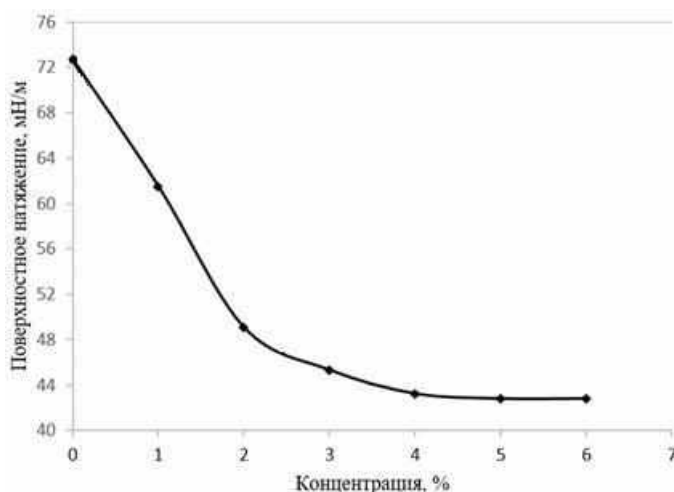
Ниже представлены микрофотографии порошка кремния полученные на растровом микроскопе.



**Рис.1. Микрофотографии наночастиц Полисорба с обозначением размеров частиц от 73 нм до 131 нм**

Микрофотографии (рис.1) при разных увеличениях показывают, что порошок имеет наноразмерные частицы, присутствуют агломераты, состоящие из разных размеров, которые показаны на снимке с помощью специальной функции электронного микроскопа. На снимке при маленьком увеличении можно наблюдать крупные, имеющие плоскую форму агломераты, очевидно, полученные при наборе слоя необходимой толщины, утрамбовывая слой за слоем. Также, видно, что средний размер наночастиц колеблется в пределах от 10 до 50 нм.

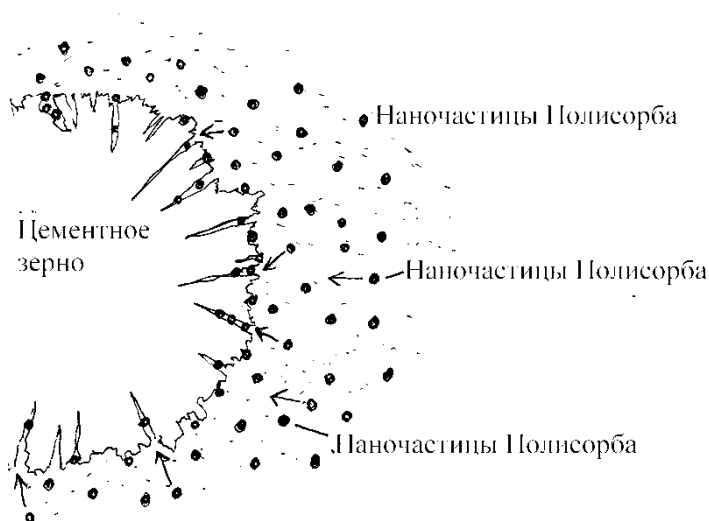
Переходя к обсуждению результатов связанных с поверхностью цементных зерен, необходимо отметить, что они в процессе самого производства приобретают шероховатую и рельефную поверхность [17]. На их поверхности имеются впадины. Наблюдаются также углубления и трещины различной глубины и ширины, что может способствовать дополнительной активизации гидратационных процессов за счет повышенной проникающей способности воды затворения с изменяемой поверхностной энергией. При введении гиперпластификатора Frem Giper S-TB, вода затворения приобретает низкое значение поверхностного натяжения рис.4, и, следовательно, большую проникающую способность.



**Рис. 2. Влияние различных концентраций Frem Giper S-TB на поверхностное натяжение воды.**

По полученным результатам исследования поверхностного натяжения воды в присутствии ПАВ, видно, что с увеличением концентрации ПАВ в воде происходит интенсивное снижение поверхностного натяжения воды. На графике видно, что при отсутствии ПАВ значение поверхностного натяжения равно 72,5 мН/м, при максимальном содержании Frem Giper S-TB поверхностное натяжение воды понижается до 43 мН/м. В используемой воде затворения кроме гиперпластификатора присутствуют наночастицы полисорба с огромным поверхностным зарядом.

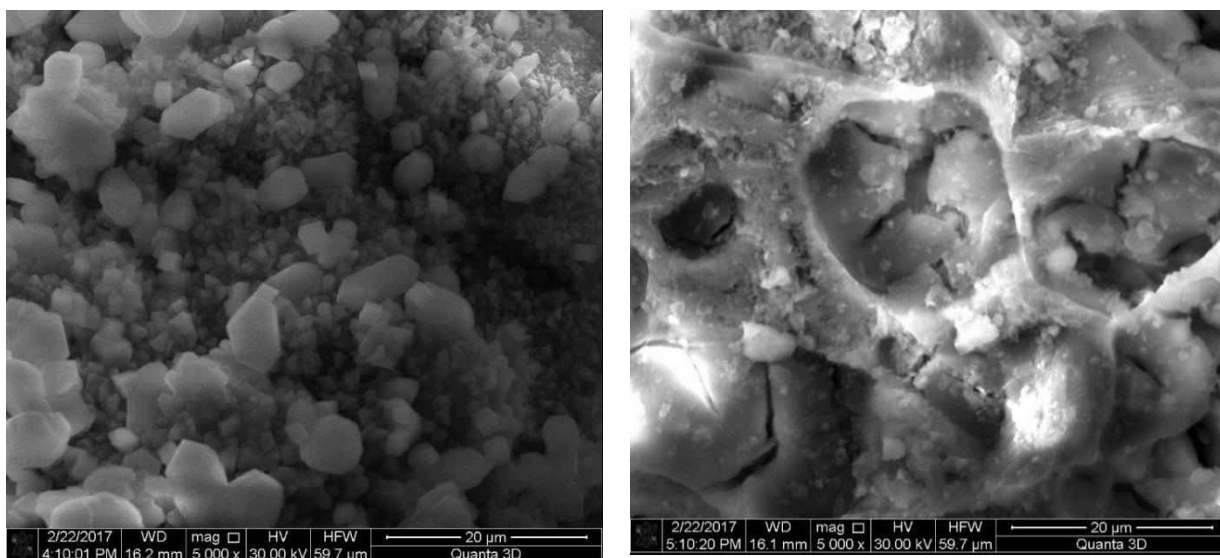
Мельчайшие частицы Полисорба имеющие большую поверхностную энергию при введении в состав цементно-песчаной смеси способны взаимодействовать с находящимися вокруг зернами разных размеров цементного порошка. На рис. 5 представлена схема взаимодействия наночастиц Полисорба и цементного зерна.



**Рис. 3. Схема взаимодействия наночастиц Полисорба с цементным зерном**

Мельчайшие частицы с приставкой нано имеют при себе большой величины поверхностный заряд и стремятся сбросить его посредством укрупнения. Следовательно, при введении в цементобетонную смесь наночастицы с большой поверхностной энергией стремятся уменьшить ее, присоединяясь к более крупным частицам (зернам цемента, песка и щебня). Слабозакристаллизованные наночастицы, находящиеся в композиции вместе с другими более крупными зернами, стремятся образовывать большую контактную поверхность. В такой композиции образуются прочные связи между хорошо закристаллизованными и плотными частицами и слабозакристаллизованными наночастицами [18-20].

Кроме этого, наночастицы находящиеся в смеси с цементными зернами способны более глубоко проникать в их трещины и поры вследствие утончения пленки воды за счет снижения поверхностного натяжения и более широкой раскрываемости трещин и пор цементных зерен. На рис 4 представлена микрофотография цементного зерна находившегося в обычной воде и в воде с гиперпластификатором.



а)-цементное зерно 3 часа в обычной воде

б)-цементное зерно 3 часа в воде с Frem Giper S-TB

**Рис.4. Цементное зерно после 3 часов в воде и в воде добавкой гиперпластификатора Frem Giper S-TB**

Здесь, при одинаковом увеличении видно, что вода с низким поверхностным натяжением сильно влияет на рельеф цементного зерна. Поверхность зерна находившегося в обычной воде без добавок полностью покрыта смесью из мелких частиц, также имеются скопления из мелких зародышей кристаллов, которые слабо закреплены на поверхности.

Цементные зерна, находившиеся 3 часа в воде совместно с гиперпластификатором имеют на поверхности разрывы и трещины. Поверхность более чиста от присутствия мелких частиц, покрыта гелеобразной шубой, местами разорванной и имеющая глубокие впадины и трещины. Именно такая поверхность способна к более глубокому втягиванию вовнутрь себя водонасыщенные мелкие наночастицы. Вероятно, что наночастицы, имеющие при себе большую поверхностную энергию, находясь в смеси с цементными зёрнами, стремясь снизить ее будут прилипать (как представлено на схеме Рис. 3) к поверхности цементных зёрен, на которых имеются большие впадины и трещины (Рис.4). Наночастицы Полисорба проникая, в трещины и впадины, будут нести вглубь цементных зёрен также и некоторый объем воды, который будет способствовать более глубокой гидратации. Кроме того, проникновение на разную глубину и мощное взаимодействие наночастиц и зёрен цемента приводит к активизации взаимодействия между всеми компонентами цементобетонной смеси.

В целях установления влияния добавки Полисорба на прочностные свойства цементного камня были проведены исследования, представленные в таблице 2. Объектом исследования послужил цементно-песчаный раствор на заполнителе из стандартного полифракционного песка.

**Таблица 2. Прочностные свойства цементного камня**

Цемент, г	Песок, г	Вода, г	Frem-Gip.S-TB, %	Полисорб-энттеросорбент,	Прочность, МПа, $\frac{\text{сжатие}}{\text{изгиб}}$	
					1 сут.	28 сут.

			мас.от цемента	% мас. от це- мента		
450	1350	225			$\frac{3,59}{1,15}$	$\frac{30,12}{5,24}$
450	1350	173	0,5		$\frac{9,87}{3,19}$	$\frac{41,52}{5,69}$
450	1350	170,5	0,6		$\frac{11,29}{3,42}$	$\frac{46,89}{6,08}$
450	1350	168	0,7		$\frac{10,15}{3,26}$	$\frac{45,14}{5,29}$
450	1350	225		0,05	$\frac{3,95}{1,54}$	$\frac{34,72}{5,46}$
450	1350	225,5		0,1	$\frac{4,16}{1,63}$	$\frac{35,97}{5,78}$
450	1350	225,5		0,15	$\frac{4,04}{1,59}$	$\frac{33,81}{5,52}$
450	1350	168	0,6	0,1	$\frac{13,78}{3,52}$	$\frac{55,52}{6,15}$

По результатам, приведенным в таблице 2 видно, что образцы на основе добавки Полисорба имеют практически одинаковую по сравнению с бездобавочным образцом водопотребность, превышающую лишь на 0,5 г. При использовании Frem-Giper S-TB и Полисорба в комплексе, водопотребность образцов отличается от значений контрольного состава на 25%. Такие изменения, вероятно, могут привести к более высоким показателям плотности и прочности получаемого цементного камня. Кроме того, эти образцы отличаются еще и более высокими показателями прочности. По таблице 2 видно, что прочность на сжатие цементного камня на основе Полисорба через 1 и 27 суток твердения в нормальных условиях выше значений контрольных образцов на 41 и 19% соответственно. Прочность на изгиб при этом также отличается на 46 и 10% соответственно. При комплексном использовании Полисорба и гиперпластификатора Frem Giper S-TB достигнуты сравнительно более высокие показатели прочности, что коррелируется с изменениями в водопотребности этих составов. Цементный камень на основе комплексного использования настоящих добавок имеет прочность на 283% превышающую на первые сутки твердения и на 84% после 27 суток твердения. Прочность на изгиб при этом отличается от контрольных составов после 1 и 28 суток нормального твердения на 206 и 17% соответственно. Отметим, что введение небольшого количества Frem Giper S-TB в комплексе с наночастицами Полисорба повышает пластичность смеси, тогда как в присутствии одного Полисорба водопотребность смеси увеличивается, обуславливая необходимость использования пластификаторов. Такие результаты показывают, что комплексная добавка, состоящая из гиперпластификатора Frem Giper S-TB и наночастиц полисорба имеет большую эффективность и может быть использована в производстве композиционных материалов при получении высококачественных бетонных композитов.

## ВЫВОДЫ

В присутствии Frem Giper S-TB поверхность зерен цемента под влиянием воды сильно разрушается с появлением больших трещин и впадин. Это является следствием сильного снижения поверхностного натяжения воды при введении ПАВ. Прочностные свойства в результате применения добавки Полисорба в отдельности и в комплексе с гиперпластификатором Frem Giper S-TB значительно высокие, отличающиеся от контрольных на 19 и 84% соответственно. Основываясь на таких результатах можно констатировать возможность использования настоящей комплексной добавки, состоящей из Полисорба и Frem Giper STB в производстве высококачественных композиционных строительных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chao Y. // *Optical Properties of Nanostructured Silicon. Comprehensive Nanoscience and Technology*. 2011. Chapter 1.16. P. 543–570.
2. Munir H. Nayfeh, Lubos Mitas // *Silicon Nanoparticles: New Photonic and Electronic Material at the Transition Between Solid and Molecule. Nanosilicon*. 2008. P. 1–78.
3. Anoop Gupta, Hartmut Wiggers. // *Surface chemistry and photoluminescence property of functionalized silicon nanoparticles. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009. V. 41. № 6. P. 1010–1014.
4. Byoung-Jung Choi, Jung-Hui Lee, Kiyoshi Yatsui, Sung-Chae Yang. // *Preparation of silicon nanoparticles for device of photoluminescence. Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201. № 9–11. P. 5003–5006.
5. Laurence M. Peter, D. Jason Riley, Paul A. Snow. // *Potential induced tuning of the luminescence of porous silicon: A simultaneous study of electroluminescence and photoluminescence emission. Electrochemistry Communications*. 2000. V. 2. № 7. P. 461–465.
6. Toshiharu Makino, Yuka Yamada, Nobuyasu Suzuki, Takehito Yoshida, Seinosuke Onari. // *Electroluminescence of monodispersed silicon nanocrystallites synthesized by pulsed laser ablation in inert background gas. Applied Surface Science*. 2002. V. 197–198. P. 594–597.
7. Seto T., Hirasawa M., Aya N., Suzuki N., Yoshida T., Kawakami Y., Ozawa E. // *Synthesis of size-selected silicon nanoparticles by laser ablation. Journal of Aerosol Science*. 2000. V. 31. № 1. P. 628–629.
8. Dian J., Macek A., Nižňanský D., Němec I., Vrkoslav V., Chvojka T., Jelínek I. // *SEM and HRTEM study of porous silicon – relationship between fabrication, morphology and optical properties. Applied Surface Science*. 2004. V. 238. № 1–4. P. 169–174.
9. Флорес-Вивиан И., Прадото Р., Моини М., Кожухова М.И., Потапов В.В., Соболев К.Г. Влияние SiO<sub>2</sub>- наночастиц на свойства цементных материалов // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2018. № 11. С. 6–16.
10. Ismael Flores-Vivian, Rani GK Pradoto, Mohamadreza Moini, Marina Kozhukhova, Vadim Potapov, Konstantin Sobolev *The effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017. 11 (4): 436–445.



11. Потапов В.В., Горев Д.С., Туманов А.В., Кашутин А.Н., Горева Т.С. Получение комплексной добавки для повышения прочности бетона на основе нанодисперсного диоксида кремния гидротермальных растворов // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 9-2. – С. 404-409.

12. Горев Д.С., Потапов В.В., Горева Т.С., Портнягин Н.Н. Повышение характеристик бетонов вводом наночастиц SiO<sub>2</sub> // *Современные наукоемкие технологии*. – 2018. – № 7. – С. 26-30.

13. Пивинский Ю.Е., Белецкая Е.А., Дороганов В.А., Шаповалова Л.Н. Композиционные материалы на основе кремнистых вяжущих суспензий. Всероссийское совещание «Наука и технол. силикат, матер, в современ. условиях рыночной экономики». Москва 6-9 июня, 1995: Тез. докл. М., 1995. С. 32-33.

14. <https://www.polisorb.com>. 13.09.2022 г.

15. Каприелов С.С. Модифицированные высокопрочные бетоны классов В80 и В90 в монолитных конструкциях. Ч. II / С.С. Каприелов [и др.] // *Строительные материалы*. – 2008. – №3. – С.9-13.

16. Tironi A. Hydration of ternary cements elaborated with limestone filler and calcined kaolinitic clay / A. Tironi, A.N. Scian, E.F. Irassar // *Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement*. Beijing, China, 2015. – 320 p.

17. Межидов В.Х., Абдуллаев А.М. Особенности формирования зерен портландцемента при совместном помолу клинкера и гипсового камня. *Известия высших учебных заведений. Строительство*. 2017. № 3 (699). С. 5-13.

18. Баженов Ю.М., Демьянова В.С., Калашников В.И. Модифицированные высокопрочные бетоны/ М.: изд. Ассоциации строительных вузов. 2006. – 368 с.  
19. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1989. 188с.

20. Рамачандран В. Добавки к бетону: Пер. с англ. Т.И. Розенберг, С.А. Болдырева; Под ред. А.С. Болдырева и В.Б. Ратинова. – М.: Стройиздат, 1988. – 563с.

## REFERENCES

1. Chao Y. // *Optical Properties of Nanostructured Silicon*. Comprehensive Nanoscience and Technology. 2011. Chapter 1.16. P. 543–570.

2. Munir H. Nayfeh, Lubos Mitas // *Silicon Nanoparticles: New Photonic and Electronic Material at the Transition Between Solid and Molecule*. Nanosilicon. 2008. P. 1–78.

3. Anoop Gupta, Hartmut Wiggers. // *Surface chemistry and photoluminescence property of functionalized silicon nanoparticles*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures. 2009. V. 41. № 6. P. 1010–1014.

4. Byoung-Jung Choi, Jung-Hui Lee, Kiyoshi Yatsui, Sung-Chae Yang. // *Preparation of silicon nanoparticles for device of photoluminescence*. Surface and Coatings Technology. 2007. V. 201. № 9–11. P. 5003–5006.

5. Laurence M. Peter, D. Jason Riley, Paul A. Snow. // *Potential induced tuning of the luminescence of porous silicon: A simultaneous study of electroluminescence and photoluminescence emission*. Electrochemistry Communications. 2000. V. 2. № 7. P. 461–465.

6. Toshiharu Makino, Yuka Yamada, Nobuyasu Suzuki, Takehito Yoshida, Seinosuke Onari. // Electroluminescence of monodispersed silicon nanocrystallites synthesized by pulsed laser ablation in inert background gas. *Applied Surface Science*. 2002. V. 197–198. P. 594–597.
7. Seto T., Hirasawa M., Aya N., Suzuki N., Yoshida T., Kawakami Y., Ozawa E. // Synthesis of size-selected silicon nanoparticles by laser ablation. *Journal of Aerosol Science*. 2000. V. 31. № 1. P. 628–629.
8. Dian J., Macek A., Nižňanský D., Němec I., Vrkoslav V., Chvojka T., Jelínek I. // SEM and HRTEM study of porous silicon – relationship between fabrication, morphology and optical properties. *Applied Surface Science*. 2004. V. 238. № 1–4. P. 169–174.
9. Flores-Vivian I., Pradoto R., Moini M., Kozhukhova M.I., Potapov V.V., Sobolev K.G. Vliyanie SiO<sub>2</sub>-nanochastits na svoystva tsementnykh materialov // *Vestnik BGTU im. V.G.Shukhova*. 2018. №11. S.6-16.
10. Ismael Flores-Vivian, Rani GK Pradoto, Mohamadreza Moini, Marina Kozhukhova, Vadim Potapov, Konstantin Sobolev The effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles derived from hydrothermal solutions on the performance of portland cement based materials // *Frontiers of Structural and Civil Engineering*. 2017. 11 (4): 436–445.
11. Potapov V.V., Gorev D.S., Tumanov A.V., Kashutin A.N., Goreva T.S. Polucheniye kompleksnoy dobavki dlya povysheniya prochnosti betona na osnove nanodispersnogo dioksida kremniya gidrotermal'nykh rastvorov // *Fundamental'nyye issledovaniya*.-2012.-№9-2.-S.404-409.
12. Gorev D.S., Potapov V.V., Goreva T.S., Portnyagin N.N. Povysheniye kharakteristik betonov v vodom nanochastits SiO<sub>2</sub> // *Sovremennyye naukoymkiye tekhnologii*.-2018.-№7.-P.26-30.
13. Pivinskiy Yu.Ye., Beletskaya Ye.A., Doroganov V.A., Shapovalova L.N. Kompozitsionnyye materialy na osnove kremnistykh vyazhushchikh suspenziy. Vserossiyskoye soveshchaniye «Nauka i tekhnologii silikatnykh materialov v sovremennykh usloviyakh ryunochnoy ekonomiki». Moskva 6-9 iyunya, 1995: Tezisy doklada M., 1995. S.32-33.
14. <https://www.polisorb.com>. 13.09.2022g.
15. Kapriyelov S.S. Modifitsirovannyye vysokoprochnyye betony klassov B80 i B90 v monolitnykh konstruksiyakh. Ch.P // S.S. Kapriyelov [I dr.] // *Stroitel'nyye materialy*. – 2008. - №3. – S.9-13.
16. Tironi A. Hydration of ternary cements elaborated with limestone filler and calcined kaolinitic clay / A. Tironi, A.N. Scian, E.F. Irassar // *Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement*. Beijing, China, 2015. – 320 p.
17. Mezhidov V.Kh., Abdullayev A.M. Osobennosti formirovaniya zeren portlandtsementa pri sovместnom pomole klinkera i gipsovogo kamnya. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Stroitel'stvo*. 2017. №3 (699). S. 5-13.
18. Bazhenov Yu.M., Dem'yanova V.S., Kalashnikov V.I. Modifitsirovannyye vysokoprochnyye betony / M.: izd. Assotsiatsii stroitel'nykh vuzov. 2006. – 368 s.
19. Ratinov V.B., Rozenberg T.I. Dobavki v beton. – 2-e izd., pererab. i dop. – M.: Stroyizdat, 1989.
20. Ramachandran V. Dobavki k betonu: Per. s angl. T.I. Rozenberg, S.A. Boldyreva; Pod red. A.S. Boldyreva i V.B. Ratinova. – M.: Stroyizdat, 1988. -563s.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КОНСТРУКТИВНЫХ РЕШЕНИЙ ПРИ ГОРОДСКОМ СТРОИТЕЛЬСТВЕ НА СЕЙСМООПАСНЫХ ТЕРРИТОРИЯХ

© Гайрбеков Сайд-Магомед Сайд-Эминович (а), Мажиев Майрбек Хасанович (а, с, d), Шахабов Шерван Илесович (а), Радиев Ибрагим Алиханович (а), Чагаев Имран Висрадиевич (а), Мажиева Амина Хасановна (а), Межидов Леча Юнусович (а), Мажиев Казбек Хасанович (а, b), Мажиев Аслан Хасанович (а, e)

- (а) Грозненский государственный научный технический университет им. Акад. М.Д. Миллионщикова, [info@gstou.ru](mailto:info@gstou.ru), Грозный  
(b) КНИИ РАН, [kniiran@mail.ru](mailto:kniiran@mail.ru), Грозный  
(с) Финансовый университет при Правительстве РФ, [academy@fa.ru](mailto:academy@fa.ru), Москва  
(d) РАНХиГС при Президенте РФ, [pkranepa@ranepa.ru](mailto:pkranepa@ranepa.ru), Москва  
(e) Академия наук Чеченской Республики, [academy\\_chr@mail.ru](mailto:academy_chr@mail.ru), Грозный

**Аннотация.** Статья посвящена проблеме городского строительства на сейсмоопасных территориях. Около 25% территории России относится к категории сейсмоопасных. Сейсмические регионы включают более 1700 тыс. кв. км территории, а это примерно 10 % общей площади. В них проявляются землетрясения, имеющие интенсивность 6-9 баллов по 12-ти балльной шкале. Коллективом авторов были систематизированы конструктивные решения при городском строительстве на сейсмоопасных территориях.

**Ключевые слова:** сейсмоопасные территории, городское строительство, конструктивные решения.

## COMPARATIVE ANALYSIS OF DESIGN SOLUTIONS FOR URBAN CONSTRUCTION IN EARTHQUICK AREAS

© Gairbekov Said-Magomed Said-Eminovich (a), Mazhiev Mayrbek Khasanovich (a, c, d), Shakhobov Shervan Ilesovich (a), Raduev Ibragim Alikhanovich (a), Chagaev Imran Visradievich (a), Mazhieva Amina Khasanovna (a), Mezhidov Lecha Yunusovich (a), Mazhiev Kazbek Khasanovich (a,b), Mazhiev Aslan Khasanovich (a, e)

- (a) Grozny State Scientific Technical University named after. Academician M.D. Millionshchikova, [info@gstou.ru](mailto:info@gstou.ru), Grozny  
(b) CI RAS, [kniiran@mail.ru](mailto:kniiran@mail.ru), Grozny  
(c) Financial University under the Government of the Russian Federation, [academy@fa.ru](mailto:academy@fa.ru), Moscow  
(d) RANEPА under the President of the Russian Federation, [pkranepa@ranepa.ru](mailto:pkranepa@ranepa.ru), Moscow

(e) Academy of Sciences of the Chechen Republic, academy\_chr@mail.ru, Grozny

**Abstract.** The article is devoted to the problem of urban construction in earthquake-prone areas. About 25% of Russia's territory is classified as earthquake-prone. Seismic regions include more than 1,700 thousand square meters. km of territory, which is approximately 10% of the total area. They exhibit earthquakes with an intensity of 6-9 points on a 12-point scale. A team of authors systematized design solutions for urban construction in earthquake-prone areas.

**Key words:** earthquake-prone areas, urban construction, design solutions.

## ВВЕДЕНИЕ

Строительство сейсмостойких зданий и сооружений обязательно при освоении новых территорий, где есть риск возникновения землетрясения. Тем не менее, в сейсмоопасных регионах большое количество объектов жилищного фонда не соответствуют требованиям безопасности и действующим нормативам строительства в связи с физическим износом и увеличением расчетной сейсмичности. Поэтому, сегодня актуальной задачей является выбор наилучших конструктивных решений при городском строительстве на сейсмоопасных территориях.

## МЕТОДОЛОГИЯ

При проведении исследования проведен анализ публикаций и стандартов в области строительства на сейсмоопасных территориях, анализ конструктивных решений.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Сейсмическая опасность является особенно важной проблемой для строительной отрасли.

С введением в действие новых норм проектирования «Строительство в сейсмических районах» значительно расширились территории, отнесённые к сейсмоопасным. Произведено включение в сейсмоопасные 6-ти бальных территорий, так как землетрясения такой интенсивности способны приносить ущерб ряду существующих зданий, построенных без применения методов сейсмозащиты [1-9].

В современном мире конструктивные решения при городском строительстве на сейсмоопасных территориях развиваются в направлении эффекта «парения» дома без жесткого соединения с фундаментом, что позволяет отстроится от колебаний земли. Используются для этого такие технологии:

- амортизаторы на роликовых подшипниках;
- инерционные, пружинные опоры-демпферы;
- приподнятые основания на воздушных подушках;
- вибрационный контроль и успокоители колебаний.

Данные конструктивные решения являются достаточно дорогостоящими.

Наиболее распространенными являются более экономные и при этом достаточно надежные конструктивные решения:

1) Основа компактных высотных зданий – железобетонный монолитный «сердечник», где арматура компенсирует нагрузки на растяжение, а бетон на сжатие.

В соответствии с п. 6.14.14 СП 14.13330.2018 «Строительство в сейсмических районах. Актуализированная редакция СНиП II-7-81\* (с Изменениями N 2, 3)» «сейсмостойкость каменных стен здания следует повышать сетками из арматуры, созданием комплексной конструкции, предварительным напряжением кладки или другими экспериментально обоснованными методами».

Кладки следует армировать сетками в горизонтальных швах и отдельными вертикальными стержнями или каркасами, размещаемыми в теле кладки или штукатурных слоях. Вертикальная арматура должна быть непрерывной и соединяться с антисейсмическими поясами. Не допускается соединение арматуры внахлест без сварки. В случае размещения вертикальной арматуры в штукатурных слоях она должна быть связана с кладкой хомутами, расположенными в горизонтальных швах кладки.

Вертикальные железобетонные элементы (сердечники) должны соединяться с антисейсмическими поясами.

Железобетонные включения в кладку комплексных конструкций, открытые не менее чем с одной стороны, следует устраивать с минимальным размером сечения не менее 120 мм.

При устройстве закрытых железобетонных сердечников минимальный размер их сечения должен быть не менее 150 мм. При этом необходимо предусматривать конструктивные мероприятия, обеспечивающие контроль заполнения бетоном железобетонных сердечников.

При проектировании стен комплексной конструкции из кирпича усиленные монолитными железобетонными включениями антисейсмические пояса и их узлы сопряжения со стойками следует рассчитывать и конструировать как элементы каркасов с учетом работы заполнения. В этом случае предусмотренные для бетонирования стоек пазы должны быть открытыми не менее чем с двух сторон. Если стены комплексной конструкции из кирпича выполняют с железобетонными включениями по торцам простенков, продольная арматура должна быть надежно соединена хомутами, уложенными в горизонтальных швах кладки. Бетон включений должен быть класса не ниже В12,5, кладка должна выполняться на растворе марки не ниже М50, а количество продольной арматуры не должно превышать 0,8% площади сечения бетона простенков» [1-3, 9].

В классификации по конструктивным решениям, здания, помимо разделения на антисейсмические отсеки должны учитывать схему, где конструкции позволят ускорить затухание колебаний.

В существующей классификации сейсмозащиты по конструктивным решениям существуют две схемы. Первая, называемая «жесткой», где вертикальные элементы при значительных сейсмических нагрузках, но, уязвимой к нагрузкам на сдвиг. Вторая, называемая «Гибкой», подразумевает работу конструкций при значительных сейсмических нагрузках на изгиб.

При проектировании и расчете фундамента руководствуются повышением сейсмостойкости в элементе подошвы. Так, при использовании ленточного фундамента, увеличивают ширину подошвы, с целью минимизации сдвиговых усилий и изгибающих моментов. Также, для повышения надежности, устраиваются дополнительные армопояса по нижней и верхней площадке блоков. Для защиты от коррозии укрепляющих стальных элементов места соединения заделывают бетоном [8].

2) Здания сложной формы и большой площади, либо с перепадами высот более 5 м конструктивно делятся на простые сегменты.

В соответствии с п. 6.1.2 СП 14.13330.2018 «Строительство в сейсмических районах. Актуализированная редакция СНиП II-7-81\* (с Изменениями N 2, 3)» «здания и сооружения следует разделять антисейсмическими швами в случаях, если: - здание или сооружение имеет сложную форму в плане; - смежные участки здания или сооружения имеют перепады высоты 5 м и более, а также существенные отличия друг от друга по жесткости и (или) массе. Допускается устройство антисейсмических швов между высокой частью и 1-2-этажными пристраиваемыми частями зданий путем шарнирного опирания перекрытия пристройки на консоль высокой части. Глубина опирания должна быть не менее суммы взаимных перемещений и минимальной глубины опирания с обязательным устройством аварийных связей. Для случаев, когда устройство осадочного шва не требуется, допускается не устраивать антисейсмические швы между зданием и стилобатом при расчетном обосновании совместности их работы и выполнении соответствующих конструктивных мероприятий» [5].

Практика показывает, что наиболее устойчивыми являются дома с максимально простой симметричной конфигурацией, равномерным распределением нагрузок и достаточной жесткостью конструкций. В случае сейсмической активности в них меньше всего разрушений [1-8].

Наиболее безопасной является круглая форма сооружений, далее квадрат и равно-сторонний многоугольник. Асимметричные пристройки, выступы, башни и другие архитектурные дополнения смещают центр тяжести, повышая сейсмическую уязвимость.

Круглые и квадратные здания проигрывают в эстетике ассиметричным и прямоугольным. Поэтому при проектировании их делят конструктивно на замкнутые отдельные отсеки простой формы, которые объединены антисейсмическими швами.

Для этого, в высоких зданиях сложной формы и большой площади возводятся двойные ряды несущих стен, рамы и парные колонны. Под воздействием подземных толчков каждый устойчивый сегмент резонирует отдельно. При землетрясении шансы здания полностью уцелеть значительно возрастают [1,2].

Сейсмостойкость зданий обеспечивается за счет выбора оптимальной в сейсмическом отношении зоны строительства объекта, используемых материалов и конструктивно-планировочной системы, применением методик по принятию специальных конструктивных мер, результатами произведенных расчетов ограждающих и несущих конструкций с целью повышения сейсмостойкости конструкций городских построек, а также детально выверенным планом строительно-монтажных работ.

Количество альтернатив вариаций сейсмозащиты стандартного объекта при городском строительстве при полном переборе возможных вариантов конструктивных решений может исчисляться сотнями и даже тысячами. Конечно же сформировать тысячи альтернативных вариантов реализации строительного процесса просто не представляется возможным без применения компьютерных технологий проектирования зданий и сооружений и алгоритмов вариантной проработки решений, реализованных в их рамках [1-4].

## ВЫВОДЫ

В современном мире конструктивные решения при городском строительстве на сейсмоопасных территориях развиваются в направлении эффекта «парения» дома без жесткого соединения с фундаментом, что позволяет отстроиться от колебаний земли. Используются для этого такие технологии: амортизаторы на роликовых подшипниках; инерционные, пружинные опоры-демпферы; приподнятые основания на воздушных подушках; вибрационный контроль и успокоители колебаний.

Данные конструктивные решения являются достаточно дорогостоящими.

Среди более экономных конструктивных решений при городском строительстве на сейсмоопасных территориях наиболее распространенными являются: основа компактных высотных зданий – железобетонный монолитный «сердечник», где арматура компенсирует нагрузки на растяжение, а бетон на сжатие; здания сложной формы и большой площади, либо с перепадами высот более 5 м конструктивно делятся на простые сегменты.

Поскольку количество альтернатив вариаций сейсмозащиты стандартного объекта при городском строительстве при полном переборе возможных вариантов конструктивных решений может исчисляться сотнями и даже тысячами, при информационном моделировании строительных объектов при городском строительстве важной задачей является подбор вариантов конструктивных решений, которые связаны с применением различных методов сейсмозащиты в различных инженерно-геологических и природно-климатических условиях и которые будут учитывать плотность существующей застройки и другие факторы. Следовательно, наиболее оптимальное конструктивное решение при городском строительстве на сейсмоопасных территориях в каждом конкретном случае стоит подбирать при помощи информационного моделирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мажиев Х.Н., Батаев Д.К.-С., Газиев М.А., Мажиев К.Х., Мажиева А.Х. Материалы и конструкции для строительства и восстановления зданий и сооружений в сейсмических районах. – Грозный, 2014. – 652 с.
2. Алексеенко В.Н. Проектирование, строительство и эксплуатация зданий в сейсмических районах [Текст]: учебное пособие / В.Н. Алексеенко, О.Б. Жиленко. – Москва: ИНФРА-М, 2023. – 226 с.
3. Мажиев К.Х., Мажиева А.Х. Применение сейсмоизоляции для повышения сейсмостойкости зданий в г. Грозный. МОЛОДЕЖЬ, НАУКА, ИННОВАЦИИ. Материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Том 2. – Грозный: ГГНТУ, 2013. – С.291-297.
4. Захаров С.А. Классифицирование систем и методов защиты зданий и сооружений в сейсмически активных районах [Текст] / С.А. Захаров // Экономика строительства. – 2023. - № 4. – С. 167-171.
5. Мажиев Х.Н., Батаев Д.К.-С., Духаев Х.-М.С., Мажиев К.Х., Мажиева А.Х. Регулирование сейсмической нагрузки на здания и сооружения сейсмоизолирующими устройствами. Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. Махачкала, 2013. – Том 30 (3). – С.54-61.
6. Мажиев Х.Н., Мажиев К.Х., Мажиева А.Х., Шестаков И.И., Кадаев И.Х., Мажиев А.Х., Мажиев А.Х. Опыт строительства зданий с системами сейсмоизоляции в Чеченской

Республике // БЕЗОПАСНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНОГО ФОНДА РОССИИ. ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ. материалы Международных академических чтений. Курский государственный университет. Курск, 2021. С.17-31.

7. Мустакимов В.Р. Проектирование сейсмостойких зданий [Текст]: учебное пособие для СПО / В.Р. Мустакимов. – Москва: Ай Пи Ар Медиа, 2022. – 343 с.

8. Павленко В.В. Подходы к строительству в сейсмически активных зонах [Текст] / В.В. Павленко // Экономика строительства. – 2023. – № 2. – С. 108-114.

9. СП 14.13330.2018 «Строительство в сейсмических районах. Актуализированная редакция СНиП II-7-81\* (с Изменениями N 2, 3)».

#### REFERENCES

1. Mazhiev Kh.N., Bataev D.K-S., Gaziev M.A., Mazhiev K.Kh., Mazhieva A.Kh. Materials and structures for the construction and restoration of buildings and structures in seismic areas. – Grozny, 2014. – 652 p.

2. Alekseenko V.N. Design, construction and operation of buildings in seismic areas [Text]: textbook / V.N. Alekseenko, O.B. Zhilenko. – Moscow: INFRA-M, 2023. – 226 p.

3. Mazhiev K.Kh., Mazhieva A.Kh. Application of seismic insulation to improve the seismic resistance of buildings in Grozny. YOUTH, SCIENCE, INNOVATION. Materials of the 2nd All-Russian Scientific and Practical Conference. Volume 2. – Grozny: GGNTU, 2013. – P.291-297.

4. Zakharov S.A. Classification of systems and methods for protecting buildings and structures in seismically active areas [Text] / S.A. Zakharov // Construction Economics. – 2023. - No. 4. – P. 167-171.

5. Mazhiev Kh.N., Bataev D.K-S., Dukhaev Kh-M.S., Mazhiev K.Kh., Mazhieva A.Kh. Regulation of seismic load on buildings and structures using seismic isolating devices. Bulletin of the Dagestan State Technical University. Technical science. Makhachkala, 2013. – Volume 30 (3). – P.54-61.

6. Mazhiev Kh.N., Mazhiev K.Kh., Mazhieva A.Kh., Shestakov I.I., Kadaev I.Kh., Mazhiev A.Kh., Mazhiev A.Kh. Experience in the construction of buildings with seismic isolation systems in the Chechen Republic // SAFETY OF THE RUSSIA BUILDING FUND. PROBLEMS AND SOLUTIONS. materials of International Academic Readings. Kursk State University. Kursk, 2021. P.17-31.

7. Mustakimov V.R. Design of earthquake-resistant buildings [Text]: textbook for SPO / V.R. Mustakimov. – Moscow: IP Ar Media, 2022. – 343 p.

8. Pavlenko V.V. Approaches to construction in seismically active zones [Text] / V.V. Pavlenko // Construction Economics. – 2023. – No. 2. – P. 108-114.

9. SP 14.13330.2018 “Construction in seismic areas. Updated edition of SNiP II-7-81\* (with Amendments No. 2, 3).”



## ЦИФРОВИЗАЦИЯ ГОРОДСКОГО СТРОИТЕЛЬСТВА И ХОЗЯЙСТВА

© **Гайрбеков Сайд-Магомед Сайд-Эминович (а), Мажиев Майрбек Хасанович (а, с, d), Шахабов Шерван Илесович (а), Радиев Ибрагим Алиханович (а), Чагаев Имран Висрадиевич (а), Мажиева Амина Хасановна (а), Межидов Леча Юнусович (а), Мажиев Казбек Хасанович (а, b), Татарханов Хаваж Алиевич (а), Мажиев Аслан Хасанович (а, е)**

- (а) Грозненский государственный научный технический университет им. Акад. М.Д. Миллионщикова, info@gstou.ru, Грозный  
(b) КНИИ РАН, kniiran@mail.ru, Грозный  
(с) Финансовый университет при Правительстве РФ, academy@fa.ru, Москва  
(d) РАНХиГС при Президенте РФ, rkanepa@ranepa.ru, Москва  
(е) Академия наук Чеченской Республики, academy\_chr@mail.ru, Грозный

***Аннотация.*** Статья посвящена особенностям цифровизации городского строительства и хозяйства за счет ведомственного проекта Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации «Умный город». Ведомственный проект «Умный город» реализуется Минстроем РФ в рамках национального проекта «Жилье и городская среда» и национальной программы «Цифровая экономика Российской Федерации». Коллективом авторов были исследованы результаты реализации ведомственного проекта «Умный город» и основные практики в области цифровизации городского строительства и хозяйства.

***Ключевые слова:*** городское строительство, городское хозяйство, цифровизация, «Умный город».

## DIGITALIZATION OF URBAN CONSTRUCTION AND ECONOMY

© **Gairbekov Said-Magomed Said-Eminovich (a), Mazhiev Mayrbek Khasanovich (a, c, d), Shakhabov Shervan Ilesovich (a), Raduev Ibragim Alikhanovich (a), Chagaev Imran Visradievich (a), Mazhieva Amina Khasanovna (a), Mezhidov Lecha Yunusovich (a), Mazhiev Kazbek Khasanovich (a,b), Tatar Khanov Khavazh Alievich (a), Mazhiev Aslan Khasanovich (a,e)**

- (а) Grozny State Scientific Technical University named after. Academician M.D. Millionshchikova, info@gstou.ru, Grozny  
(b) CI RAS, kniiran@mail.ru, Grozny  
(с) Financial University under the Government of the Russian Federation, academy@fa.ru, Moscow  
(d) RANEPa under the President of the Russian Federation, rkanepa@ranepa.ru, Moscow

(e) Academy of Sciences of the Chechen Republic, academy\_chr@mail.ru, Grozny

**Abstract.** The article is devoted to the features of digitalization of urban construction and economy through the departmental project of the Ministry of Construction and Housing and Communal Services of the Russian Federation «Smart City». The departmental project «Smart City» is being implemented by the Ministry of Construction of the Russian Federation within the framework of the national project «Housing and Urban Environment» and the national program «Digital Economy of the Russian Federation». A team of authors studied the results of the implementation of the Departmental Project «Smart City» and the main practices in the field of digitalization of urban construction and economy.

**Key words:** urban construction, urban management, digitalization, Smart City.

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день процесс цифровизации затрагивает практически все отрасли, более того она становится необходимым условием сохранения конкурентных преимуществ того или иного государства на мировой арене.

Правительство продолжает работу по цифровизации строительной отрасли. Это одно из основных направлений Стратегии развития строительной отрасли и ЖКХ, которое реализуется Министерством строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации.

## МЕТОДОЛОГИЯ

При проведении исследования проведен анализ публикаций в области цифровизации городского строительства и хозяйства.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

В современной России цифровизации городского строительства и хозяйства реализуется в следующих направлениях:

1) Интеграция региональных информационных систем в строительстве с Государственной информационной системой обеспечения градостроительной деятельности Российской Федерации.

Данная интеграция позволяет консолидировать данные об объектах строительства на всех этапах их жизненного цикла, позволяет обеспечить прозрачность информации об объектах капитального строительства и увеличить производительность строительного комплекса

Кроме того, «создание единой цифровой системы координат даст отрасли сокращение сроков строительства на 20% и оптимизацию расходов на закупки до 15%. Уже сегодня по отдельным объектам срок согласования и подписания документов сократился в пять-шесть раз, что отражается и на продолжительности всего инвестиционно-строительного цикла. В целом с помощью цифровых инструментов срок строительства сокращается до 10%» [1-6].

2) Ведомственный проект «Умный город» реализуется Министерством строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации в рамках национального проекта «Жилье и городская среда» и национальной программы «Цифровая экономика Российской Федерации».

Ключевыми принципами реализации данного проекта являются следующие:

- ориентация на человека;
- повышение качества управления городскими ресурсами;
- технологичность городской инфраструктуры;
- комфортная и безопасная среда;
- акцент на экономической эффективности, в том числе, сервисной составляющей городской среды.

Проект направлен на формирование эффективной системы управления городским хозяйством, повышение конкурентоспособности городов, создание комфортных и безопасных условий для жизни горожан (рис.1).



Рисунок 1 – Цели ведомственного проекта «Умный город»

Технологии ведомственного проекта «Умный город» призваны обеспечить устойчивое и эффективное развитие городской среды за счет решения таких задач:

- сбор, передача и анализ информации для представителей управления;
- обмен информацией между населением и представителями управления;
- благоустройство городской среды [6].

Для оценки эффективности мероприятий, реализуемых в рамках проекта, используется Индекс «IQ городов». Методика оценки хода эффективности цифровой трансформации городского хозяйства утверждена приказом Минстроя России от 28 сентября 2023 г. № 696/пр [1-3].

Индекс составляется для более чем 200 городов, которые принимают участие в Ведомственном проекте «Умный город».

Основным инструментом достижения целей проекта является широкое внедрение в городское строительство и хозяйство передовых цифровых и инженерных решений. Одним из ключевых показателей проекта является обеспечение роста среднего значения индекса на 30% к 2024 году.

Индекс «IQ городов» рассчитывается в четырёх отдельных категориях – «Крупнейшие города», «Крупные города», «Большие города», «Административные центры».

По данным Правительства России по итогам 2022 года лидерами стали следующие города (табл.1).

**Таблица 1 – Лидеры ведомственного проекта «Умный город» по итогам 2022 года**

Категория	Города-лидеры проекта
«Крупнейшие города»	Москва, Санкт-Петербург, Казань, Уфа, Красноярск.
«Крупные города»	Сочи, Тюмень, Смоленск, Белгород, Калининград
«Большие города»	Реутов, Домодедово, Уссурийск, Бердск, Артёмовский городской округ
«Административные центры»	Ялта, Горно-Алтайск, Елабуга, Ивanteeвка, Лысьва

Среднее значение индекса в 2022 году достигло 55 баллов из 120 возможных – на 4,5% выше по сравнению с 2021 годом, и на 39,78% выше по отношению к базовому 2018 году [4].

Среди лучших практик деятельности органов местного самоуправления по организации муниципального управления и решению вопросов местного значения можно выделить следующие:

1) Геоинформационный городской портал, который создан по принципу платформы и объединяет наборы отраслевых данных. Портал состоит из таких блоков:

- внутренняя часть (расширенный функционал, который позволяет структурировать большие массивы данных отраслевых подразделений;
- внешняя часть (любой пользователь, в режиме реального времени, может оперативно получить интересующую его информацию о текущем состоянии дел в городе).

2) Городская система видеонаблюдения, учитывающая требования к импортозамещению и информационной безопасности.

Данная система обладает позволяет:

- распознавать лица онлайн;
- просматривать изображение с камер в режиме реального времени;
- осуществить автоматический подсчет количества посетителей общественных зданий;
- осуществлять поиск лиц в архиве;
- выгружать из базы данных архивные данные;
- создать условия безопасности для городского населения.

3) Проектирование города таким образом, чтобы каждый житель мог иметь доступ к базовым потребностям и базовым услугам, в пределах 15 минут ходьбы или езды на велосипеде, а также мог принимать участие в развитии города за счет доступных цифровых сервисов [5].

## ВЫВОДЫ

Правительство России продолжает работу по цифровизации строительной отрасли. Это одно из основных направлений Стратегии развития строительной отрасли и ЖКХ, которое реализуется Министерством строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации.

В современной России цифровизации городского строительства и хозяйства реализуется в следующих направлениях:

1) Интеграция региональных информационных систем в строительстве с Государственной информационной системой обеспечения градостроительной деятельности Российской Федерации.

2) Ведомственный проект «Умный город» реализуется Министерством строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации в рамках национального проекта «Жилье и городская среда» и национальной программы «Цифровая экономика Российской Федерации».

Основным инструментом достижения целей проекта «Умный город» является широкое внедрение в городское строительство и хозяйство передовых цифровых и инженерных решений. Одним из ключевых показателей проекта является обеспечение роста среднего значения индекса на 30% к 2024 году.

Среди лучших практик деятельности органов местного самоуправления по организации муниципального управления и решению вопросов местного значения можно выделить такие, как геоинформационный городской портал, который создан по принципу платформы и объединяет наборы отраслевых данных; городская система видеонаблюдения, учитывающая требования к импортозамещению и информационной безопасности; проектирование города таким образом, чтобы каждый житель мог иметь доступ к базовым потребностям и базовым услугам, в пределах 15 минут ходьбы или езды на велосипеде, а также мог принимать участие в развитии города за счет доступных цифровых сервисов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Приказ Минстроя России от 28.09.2023 № 696/пр «Об организации исполнения ведомственного проекта Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации цифровизации городского хозяйства «Умный город» и признании утратившими силу некоторых актов Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации» – / Ведомственный проект «Умный город». — Электронные данные. Режим доступа: URL.: <https://russiasmartcity.ru/documents>, свободный – (дата обращения 08.12.2023).

2. Мажиев Х.Н., Батаев Д.К.-С., Газиев М.А., Мажиев К.Х., Мажиева А.Х. Материалы и конструкции для строительства и восстановления зданий и сооружений в сейсмических районах. – Грозный, 2014. – 652 с.

3. Марат Хуснуллин: Цифровизация строительной отрасли ведётся на базе ответственных программных решений – / Правительство России. — Электронные данные. Режим доступа: URL.: <http://government.ru/news/47642/>, свободный – (дата обращения 09.12.2023).

4. Марат Хуснуллин: Подведены итоги расчёта индекса «IQ городов» – / Правительство России. — Электронные данные. Режим доступа: URL.: <http://government.ru/news/49152/>, свободный – (дата обращения 09.12.2023).

5. Сборник лучших муниципальных практик по итогам 2022 года – / Ведомственный проект «Умный город». — Электронные данные. Режим доступа: URL.: <https://russiasmartcity.ru/documents>, свободный – (дата обращения 09.12.2023).

6. Фомин, А.Ю. Цифровизация городского хозяйства для укрепления экономической безопасности муниципального образования [Текст] / А.Ю. Фомин, И.В. Макарова // Техничко-технологические проблемы сервиса. – 2021. – № 1. – С. 68-72.

#### REFERENCES

1. Order of the Ministry of Construction of Russia dated September 28, 2023 No. 696/pr “On organizing the implementation of the departmental project of the Ministry of Construction and Housing and Communal Services of the Russian Federation for the digitalization of urban services “Smart City” and invalidating certain acts of the Ministry of Construction and Housing and Communal Services of the Russian Federation » – / Departmental project “Smart City”. — Electronic data. Access mode: URL: <https://russiasmartcity.ru/documents>, free – (access date 12/08/2023).
2. Mazhiev Kh.N., Bataev D.K-S., Gaziev M.A., Mazhiev K.Kh., Mazhieva A.Kh. Materials and structures for the construction and restoration of buildings and structures in seismic areas. – Grozny, 2014. – 652 p.
3. Marat Khusnullin: Digitalization of the construction industry is carried out on the basis of domestic software solutions - / Government of Russia. — Electronic data. Access mode: URL: <http://government.ru/news/47642/>, free – (access date 12/09/2023).
4. Marat Khusnullin: The results of the calculation of the “IQ of cities” index have been summed up - / Government of Russia. – Electronic data. Access mode: URL: <http://government.ru/news/49152/>, free – (access date 12/09/2023).
5. Collection of best municipal practices based on the results of 2022 - / Departmental project “Smart City”. — Electronic data. Access mode: URL: <https://russiasmartcity.ru/documents>, free – (access date 12/09/2023).
6. Fomin, A.Yu. Digitalization of municipal services to strengthen the economic security of the municipality [Text] / A.Yu. Fomin, I.V. Makarova // Technical and technological problems of service. – 2021. – No. 1. – P. 68-72.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМОРФИЗМЫ ГЕНОВ РЕПАРАЦИИ КАК БИОМАРКЕРЫ РИСКА РАЗВИТИЯ РМЖ**

© Бисултанова Зура Исановна (а), Джамбетова Петимат Махмудовна (а, б)  
Джамалова Айшат Зеудыевна (с)

(а) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, г. Грозный,

(б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН,  
д.б.н., petimat-ig@rambler.ru, г. Грозный.

(с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН,  
заведующая отделом биологических исследований, к.б.н., petimat-ig@rambler.ru, г. Грозный.

**Аннотация.** В чеченской популяции исследован вклад однонуклеотидных полиморфизмов генов репарации ДНК в риск развития РМЖ. Генотипировано 4 ОНП генов репарации ДНК XRCC1 и XPD. Не выявлено значимых ассоциаций с отдельными полиморфизмами и риском РМЖ. Одновременное присутствие полиморфизмов XRCC1 Arg194Trp/Gln399Arg и XPD Asp312Asn / Lys751Gln приводит к повышению риска развития РМЖ среди пациентов и в контрольной группе. Сочетание данных гаплотипов могут являться маркером риска РМЖ.

**Ключевые слова:** рак молочной железы, чеченская популяция, полиморфизм, ген репарации, генетические маркеры, ДНК.

**FUNCTIONAL POLYMORPHISMS OF REPAIR GENES AS BIOMARKERS OF BREAST CANCER RISK**

© Bisultanova Zura Isanovna (a), Dzhambetova Petimat Makhmudovna (a, b), Jamalova Aishat Zeudievna (b)

(a) A.A.Kadyrov Chechen State University, Grozny

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny.

(c) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny.

**Abstract.** The contribution of single nucleotide polymorphisms of DNA repair genes to the risk of developing breast cancer has been studied in the Chechen population. 4 ONP DNA repair genes XRCC1 and XPD were genotyped. There were no significant associations with individual polymorphisms and breast cancer risk. The simultaneous presence of polymorphisms XRCC1 Arg194Trp/ Gln399Arg and XPD Asp312Asn / Lys751Gln leads to an increased risk of developing breast cancer among patients and in the control group. The combination of these haplotypes may be a marker of breast cancer risk.

**Key words:** breast cancer, Chechen population, polymorphism, gene repair, genetic markers, DNA.

## ВВЕДЕНИЕ

Из всех видов рака рак молочной железы (РМЖ) имеет самую высокую заболеваемость (2,3 миллиона новых случаев в год) и является пятой по значимости причиной смертности женщин в мире [5]. Формирование рака представляет собой многостадийный, многоэтапный процесс, включающий клеточные и молекулярные события. На всех его этапах в исходно здоровой единственной клетке происходит постепенное накопление генетических изменений в ДНК, вызванные эндогенными и экзогенными факторами, приводящие к «нарушению ее митотической активности» [3]. Повреждения влияют на целостность и стабильность ДНК, но постоянно и эффективно корректируются путями репарации ДНК. Восприимчивость клетки к повреждению ДНК и ее способность репарировать ДНК важны для индукции, продвижения и прогрессирования рака [6]. Функциональные полиморфизмы генов XPD (Asp312Asn и Lys751Gln), XRCC1 (Arg399Gln и Arg194Trp) были широко исследованы при многих видах рака [2, 8] и показана их связь с риском некоторых видов рака и для разных популяций. Однако результаты разных популяций противоречивы [4], что в свою очередь влияет на результаты ассоциативных исследований. Это делает обязательным проведение исследований такого рода для каждой отдельной популяции в попытке выявить «маркеры, специфичные для популяции». Знание таких генетических маркеров, предрасполагающих к развитию РМЖ, и его связи с факторами репродуктивного риска имеют первостепенное значение для выявления людей с высоким риском. Это позволило бы проводить раннюю диагностику и лечение РМЖ, что в конечном итоге привело бы к снижению смертности.

Целью нашего исследования явилось определение значимости любого из ОНП и гаплотипов генов репарации ДНК (XRCC1, XPD) в модуляции рака молочной железы.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Контингентом для исследования были этнические чеченки, проживающие в Чеченской Республике. Группа пациенток имели установленный диагноз рак молочной железы. Все участники заполнили анкеты и подписали информированное согласие. В группе контроля было 359 женщин без патологии. Демографические данные не выявили существенных различий между пациентами и контрольной группой в отношении возраста ( $P = 0,104$ ) (табл.1).

**Таблица 1. Демографическая характеристика участников исследования**

	n	Средний возраст	P
случай	206	47,68±11,35	0,104
контроль	359	45,29±11,73	

Участники исследования сдали образец крови в объеме 2-3 мл. Венозную кровь (2-3 мл) отбирали в вакуумные пробирки с ЭДТА с K2 и K3. Хранили при температуре -40 С в морозильной камере.

Для генотипирования было отобрано 4 функциональных однонуклеотидных полиморфизмов, на основе литературных данных по их встречаемости в разных популяциях и влиянии на развитие рака молочной железы: генов репарации ДНК XRCC1 (rs1799782,



rs25487) и XPD (ERCC2)(rs13181, rs1799793). Все ОНП находились в равновесии Харди-Вайнберга в случаях и контроле.

Геномную ДНК выделяли методом универсальной пробоподготовки с использованием готового набора Diatom DNA Prep 200 (ООО «Галарт-Диагностикум», г. Москва). Для генотипирования методом тетрапраймерной ПЦР использовали GenPak® PCR Core (12x8) (ООО «Галарт-Диагностикум», г. Москва). Последовательности праймеров перечислены в таблице 2.

**Таблица 2. Характеристика использованных праймеров.**

ОНП	Последовательность праймеров
XRCC1 Arg194Trp rs1799782	TGCCAGCAGCCACCTATA/ACCAGCCTCCAGACCTCTCAA GGGGGCTCTTCTTCAGC/TGGGGATGTCTTGTTGATCCG
XRCC1 Arg399Gln rs25487	TCTGTCTCCCCTGTCTCGTTC/CCGCTCCTCTCAGTAGTCT GCTCGGCGTCTGTCCTCCCA/GCGTGTGAGTCCTTACCTCC
XPD (ERCC2) Lys751Gln	CCTGCGATTAAAGGCTGTGG/GATGGCCCGCTCTGGATTAT CTGA GCAATCTGCTCTATCCTCTG/AGCTAGAATCAGAGGAGACG CTGA
XPD (ERCC2) Asp312Asn 179 9793	CTGGCCCCTGTCTGACTTGT/CTCAGGAAGCCCAGGAA ATGAACCCTGTGCTGCCCA/ACCCTGCAGCACTTCGTC

Нуклеотидные последовательности анализировали с помощью амплификатора Real-timeCFX96 (BioRad, США).

Использован критерий хи-квадрат ( $\chi^2$ ). Рассчитаны отношения шансов (OR) и 95% доверительные интервалы (95% ДИ), а критерий значимости был на уровне  $p < 0,05$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Полиморфизм XRCC1rs1799782.** Генотипы полиморфного варианта гена репарации XRCC1Arg194Trp в двух группах женщин распределились следующим образом: гомозиготный генотип по аллели дикого типа G: 89,9% в контрольной группе и 88,35% в группе пациенток; гетерозигот среди пациенток 11,16% против 10,05% в контроле. В одном случае (0,48%) среди пациенток обнаружили генотип гомозиготный по минорному аллелю AA. Анализ сопряженности полиморфизма Arg194Trp XRCC1 с риском РМЖ показывает чрезвычайно высокий риск развития рака для rs179978 в рецессивной модели у женщин с генотипом AA гомозигот по мутантному аллелю (ОШ=5,23 (ДИ: 0,21 – 128,38) и повышенный риск для гетрозигот (ОШ =1,12, ДИ: 0,65 – 1,65) Однако эти эффекты не были достоверно значимыми (табл. 3).

**Полиморфизм XRCC1 rs25484.** Генотипы полиморфизма XRCC1 Arg399Gln (rs25484) распределились в контрольной группе следующим образом: 15,82% гомозиготыТТ, 49,43% гетерозиготы; и 34,74% гомозиготыСС. В группе «случай» гомозиготы ТТ составили 16,13%, гетерозиготы ТС - 44,35% и гомозиготы СС 39,52%. Частота аллеля С

составила 64,18. Для сравнения частота данного аллеля в европейской популяции составляет 65,59%. Генотипическая и аллельная частота статистически не различались между двумя группами. Наблюдалась тенденция к снижению риска развития неопластического процесса у лиц с генотипом ТС (ОШ = 0,82 [95% ДИ: 0,54 – 1,23]). В случае генотипа СС наблюдается увеличение шансов на развитие РМЖ (ОШ = 1,23 [95% ДИ 0,81–1,87]). Однако эти эффекты были незначимы (табл. 3).

**Таблица 3. Частота генотипов и аллелей полиморфизма XRCC1 у больных РМЖ и контрольной группы.**

Полиморфизм	Случай		Контроль		P- значение	ОШ (95% ДИ)
XRCC1 rs 25487						
T>CGln399Arg Генотипы, n (%)	n = 124		n = 354			
ТТ	20	16,13	56	15,82		
ТС	55	44,35	175	49,43	0,349	0,82(0,54 – 1,23)
СС	49	39,52	123	34,74	0,384	1,23 (0,81 – 1,87)
ТТ+ТС		60,96		64,34	0,385	0,82 (0,54– 1,24)
Аллели, n (%)						
Т		37,82		40,54		
С		62,18		59,46		
XRCC1 rs1799782						
G>A Arg194Trp Генотипы, n (%)	n = 206		n = 358			
GG	182	88,35	322	89,9		
GA	23	11,16	36	10,05	0,671	1,12(0,65- 1,95)
AA	1	0,48	0	0	0,365	5,23(0,21 – 128,38)
GA +AA	24	11,65	36	10,03	0,572	1,18(0,68– 2,04)
Аллели, n (%)						
G		93,93		94,97		
A		6,07		5,03		

**Полиморфизм Lys751Gln XPD (rs13181, rs1799793).** При сравнении частоты полиморфных вариантов гена больных с группой контроля существенных изменений не было выявлено. Генотип Т/Т обнаружился в выборке пациентов в 27,86% случаев, в контрольной группе в 28,79% случаев. 48,73% женщин с РМЖ имели гетерозиготный генотип Т/Г, в

контроле частота гетерозиготных носителей минорного аллеля оказалась несколько выше, что предполагало протективный эффект гетерозиготного генотипа. 21,05% здоровых женщин были гомозиготными по аллелю G, в группе пациенток частота данного генотипа составила 24,38% (табл. 4).

Поиск ассоциативных связей полиморфизма XPD G751T раком молочной железы не дал значимых результатов. Генотип T/G обнаруживал протективный эффект (ОШ = 0,90 ДИ 0,64 – 1,28), который незначительно усиливался в рецессивной генетической модели (ОШ = 0,82 ДИ 0,54 – 1,25, P = 0,389) (табл. 4).

**Таблица 4. Частота генотипов и аллелей полиморфизма XPD у больных РМЖ и контрольной группы.**

Полиморфизм	n	%		%	P-значение	ОШ (95% ДИ)
	Случай n = 201		Контроль n = 323			
XPD Lys751Gln						
Генотипы, n (%)						
T/T	56	27,86	3	28,79		1
T/G	97	48,73	62	50,15	0,591	0,90 (0,64 – 1,28)
G/G	49	24,38	8	21,05	0,389	1,21 (0,80 – 1,84)
G/Gи T/G	152	75,6	56	79,01	0,389	0,82 (0,54 – 1,25)
Аллели, n (%)						
G		51,73		53,87		1
T		48,27		46,13		
XPD Asp312Asn						
Генотипы, n (%)						
	n=203		n=352			
CC	71	34,97	00	28,341		
CT	97	47,78	80	51,14	0,481	0,87 (0,62– 1,23)
TT	35	17,24	2	20,45	0,374	0,81 (0,52 – 1,27)
TT и CT	132	64,53	52	71,59	0,187	0,74 (0,51 – 1,07)
Аллели, n (%)						
C		58,87		53,98		
T		41,13		46,02		

**Полиморфизм XPDrs1799793 (Asp312Asn).** Результаты генотипирования полиморфизма гена XPD Asp312Asn (таблица 5) были следующими: 34,97% гомозигот по аллелю C

в когорте больных, тогда как в группе здоровых женщин 28,34%; гетерозиготных носителей минорного аллеля среди больных женщин - 47,78%; среди здоровых - 51,14%. Две копии аллеля Т имели 17,24% женщин с РМЖ и 20,45% женщин контрольной группы. Сравнительный анализ показал, что женщины с одной (ОШ=0,87 (ДИ: 0,62– 1,23) или двумя копиями минорного менее подвержены риску развития рака, чем с двумя аллелями дикого типа С (ОШ=0,81 (ДИ: 0,52 – 1,27). Однако результаты не имеет достоверной значимости (p=0,374). Также не было выявлено значимых ассоциаций в каких-либо генетических моделях (табл. 4).

**Анализ гаплотипов Asp312Asn/Lys751Gln XPD В XRCC1 Arg194Trp + Gln399Arg.** В анализ были включены только те субъекты, для которых были выявлены генотипы по всем полиморфным вариантам указанных генов: 124 женщины с РМЖ и 311 из контрольной группы. Мы обнаружили значимый эффект (p = 0,017) гаплотипа XPD Asp312Asn +G751T (ОШ=2,14, ДИ1,16 – 3,95), который усиливается при сочетании двух гаплотипов XRCC1 Arg399Gln-Arg194Trp (Т/С+G/G) и XPD Lys751Gln -и Asp312Asn (G/G +TC) ОШ= 2,65 ДИ 1,12 – 6,28 (P = 0,029) (табл. 5).

**Таблица 5. Частота гаплотипов XRCC1 Arg194Trp/ Gln399Arg и XPD Asp312Asn/ Lys751Gln их эффект на риск развития РМЖ у больных РМЖ и контрольной группы.**

Гаплогруппа	РМЖ (n =124)		Контроль (n =311)		P- значение	ОШ (95% ДИ)
	n	%		%		
<b>XRCC1 Arg194Trp + Gln399Arg</b>						
TC/GG	51	41,13	34	43,09	0,748	0,92 (0,61 – 1,41)
<b>XPD Asp312Asn + Lys751Gln</b>						
CC/TG	21	16,94	7	8,68	0,017	2,14 (1,16 – 3,95)
TG TC/GG+CC/	11	8,87	1	3,53	0,029	2,65 (1,12 – 6,28)

### ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность репарации ДНК в клетках является одним из определяющих фактором предотвращения развития рака [9]. Было высказано предположение, что функциональные нарушения в высококонсервативных процессах репарации ДНК, возникающие в результате полиморфных вариаций, могут повышать генетическую предрасположенность к раку молочной железы (РМЖ) [4, 7]. В ряде работ сообщалось о наличии значительной связи между полиморфизмами гена XPD Asp312Asn и Lys751Gln, и риском рака [11]. Однако результаты отличались непоследовательностью и противоречивостью. Полиморфизм XPD был исследован у 206 женщин чеченской популяции с подтвержденным диагнозом РМЖ и 359 здоровых женщин. Полученные данные не выявили достоверной связи с риском развития РМЖ. Генотипы ТТ и ТС полиморфизма кодона 751 XPD проявляли защитный эффект в отношении РМЖ на уровне тенденции (P ≤ 0,481). Как показал анализ ассоциации носительства аллелей и генотипов другого полиморфного участка XPD Asp312Asn с риском

развития рака груди у женщин, вклад гена XPD в развитие РМЖ, по-видимому, не определяется влиянием его Lys751Gln полиморфизма. Генотип G/G показывает увеличение риска развития рака груди, однако полученное значение не имело достоверной значимости. В тоже время статистический анализ, основанный на вариациях гаплотипов XPD Asp312Asn + Lys751Gln, показал, что комбинация CC (XPD Asp312Asn) +TG (XPD Lys751Gln) имеет значительные различия между группой женщин с РМЖ и соответствующей контрольной группой ( $P=0,017$ ).

Ген группы 1, комплементарный рентгеновскому перекресту (XRCC1), имеет решающее значение для правильного восстановления повреждений ДНК, таких как одноцепочечные разрывы ДНК. Функциональный полиморфизм гена XRCC1 Arg399Gln и Arg194Trp был широко исследован при многих видах рака [2, 8], в том числе при раке молочной железы (РМЖ). Было показано, что несинонимичный полиморфизм в XRCC1, 399 G → A, снижает эффективность такой репарации ДНК и связан с риском некоторых видов рака [10]. В нашем исследовании не было получено достоверных доказательств взаимосвязи генотипов полиморфизма Gln399Arg XRCC1 и рака груди несмотря на то, что генотип CC сильно увеличивал риск развития рака молочной железы, однако эффект не имел достоверной значимости. В тоже время отмечался на уровне тенденции обратный эффект гетерозиготного генотипа СТ; однако нет никакой связи между полиморфизмом XRCC1 Gln399Arg и РМЖ.

В отношении другого распространенного полиморфизма XRCC1 Arg149Trp не удалось выявить существенных различий в аллельном и генотипическом распределении полиморфизма между двумя группами. Мы обнаружили, что у женщин, несущих по крайней мере один вариантный аллель полиморфизма XRCC1 Arg194Trp риск развития РМЖ может быть увеличен. Но для подтверждения этой ассоциации необходимы дополнительные исследования. Не было обнаружено существенных эффектов гаплотипов XRCC1 Arg194Trp/Gln399Arg. Вместе с тем анализ комбинаций гаплотипов XRCC1 Arg194Trp и Gln399Arg с гаплотипами XPD Asp312Asn + Lys751Gln показывает, что межгенное взаимодействие полиморфизмов XPD(CC+TG) и XRCC1(TC+GG) может быть связано с повышенным риском РМЖ у чеченских женщин ( $p=0,029$ ).

Таким образом, полученный результат показывает незначительное увеличение риска развития отдельных полиморфизмов, однако сочетанное действие может привести к резкому возрастанию риска развития рака [1]. С учетом того, что в разных популяциях и даже в группе контроля выявляются значительные различия, то подобного рода исследования в отдельных популяциях необходимы для выявления специфических для каждой популяции генетических маркеров риска развития опухолей.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, анализ совместного носительства аллелей/генотипов исследованных полиморфных участков у пациенток и здоровых индивидов выявил положительную ассоциацию с риском развития РМЖ гаплотипов генов XRCC1 Arg194Trp/ Gln399Arg и XPD Asp312Asn / Lys751Gln. Сочетания двух гаплотипов XRCC1 Arg399Gln-Arg194Trp (T/C+G/G) и XPD Lys751Gln и Asp312Asn (G/G +TC) могут использоваться в качестве маркеров риска РМЖ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бисултанова З.И, Ацаева М.М, Джамбетова П.М. Роль полиморфных вариантов генов SOD2, GSTT1, GSTM1 и GSTP1 в развитии рака молочной железы у женщин чеченской популяции. Вестник Самарского университета. Естественнонаучная серия. 2016. №1(2). С.85-91.
2. Капралова М.А, Бреннер П.К, Носова Ю.В. Молекулярно-генетические маркеры генов XRCC1, ERCC2 и BRCA1 при раке яичников. В: Власов Т.Д, Николаев В.И, Быков В.Л и др. редакторы. Актуальные проблемы биомедицины. Материалы XXVIII Всероссийской конференции молодых учёных с международным участием, 24–26 марта 2022 г. Санкт-Петербург.2022. Рр.329-330.
3. Лаптиев С.А, Корженевская М.А, Имянитов Е.Н. Молекулярно-генетический «портрет» рака молочной железы. Ученые записки СПб ГМУ им. акад. И. П. Павлова. 2017. №24(2). С.12–22.
4. Торгунакова А.В, Минина В.И, Глушков А.Н и др. Изучение полиморфизма генов репарации ДНК и клеточного цикла в формировании предрасположенности к развитию рака молочной железы. Вестник новых медицинских технологий. 2022. №3. С.83–90.
5. Berek MA, Jafrin S, Aziz MdA, et al. Catalase C262T genetic variation and cancer susceptibility: A comprehensive meta-analysis with meta-regression and trial sequential analysis. TheInternationalJournalofBiologicalMarkers. 2022. №37(3). Pp.227-240.
6. Grundy GJ, Parsons JL. Base excision repair and its implications to cancer therapy. Essays in Biochemistry. 2020.№64(5). Pp.831-843.
7. Isakova JT, Vinnikov D, Kipen VN et al. Gene-to-gene interactions and the association of TP53, XRCC1, TNF $\alpha$ , HMMR, MDM2 and PALB2 with breast cancer in Kyrgyz females. Breast Cancer. 2020. № 27. Pp.938–946.
8. Kabzinski J, Maczynska M, Kaczmarczyk Detal. Influence of Arg399Gln, Arg280His and Arg194Trp XRCC1 gene polymorphisms of Base Excision Repair pathway on the level of 8-oxo-guanine and risk of head and neck cancer in the Polish population. CancerBiomark. 2021. №32(3). Pp.317-326.
9. Özgöz A, HekimlerÖztürk K, Yükseltürk A et al. Genetic Variations of DNA Repair Genes in Breast Cancer. Pathology and Oncology Research. 2019. №25(1). Pp.107-114.
10. Tavares CB, Gomes-Braga FDCSA, Sousa EB et al. Association between Single Nucleotide Polymorphisms and Glioma Risk: A Systematic Literature Review. Cancer Invest. 2020. №38(3). Pp.169-183.
11. Zhou Q, Fu Y, Wen L. et al. XPD Polymorphisms and Risk of Hepatocellular Carcinoma and Gastric Cancer: A Meta-Analysis. Technol Cancer Res Treat. 2021; 20:1533033821990046. doi: 10.1177/1533033821990046

REFERENCES

1. Bisultanova Z.I., Agaeva M.M., Dzhambetova P.M. The role of polymer variants of the SOD2, GSTT1, GSTM1 and GSTP1 genes in the development of breast cancer in women with human assistance. Bulletin of Samara University. Natural science series. 2016. No.1(2). pp.85-91.
2. Kapralova M.A., Brenner P.K., Noskov V.V. Molecular genetic markers of the XRCC1, ERCC2 and BRCA1 genes in ovarian cancer. In: Vlasov T.D., Nikolaev V.I., Bykov V.L. and

other editors. Current problems of biomedicine. Proceedings of the XXVIII All-Russian Conference of Young Scientists with international participation, March 24-26, 2022 January-February 2022. p.329-330.

3. Laptiev S.A., Korzhenevskaya M.A., Imyanitov E.N. Molecular genetic "portrait" of breast cancer. Scientific notes of St. Petersburg State Medical University named after Academician I. P. Pavlov. 2017. No.24(2). pp.12-22.

4. Torgunakova A.V., Minina V.I., Glushkov A.N. et al. The study of polymorphism of DNA repair genes and the cell cycle in the formation of predisposition to the development of breast cancer. Bulletin of new medical technologies. 2022. No.3. pp.83-90.

5. Barek MA, Jafrin S., Aziz MdA, et al. Genetic variability of catalase C262T and susceptibility to cancer: a comprehensive meta-analysis with meta-regression and sequential analysis of trials. International Journal of Biological Markers. 2022. No.37(3). pp.227-240.

6. Grundy J. J., Parsons J.L. Recovery after excision of the base and its importance for cancer therapy. Essays on biochemistry. 2020.No.64(5). Pp.831-843.

7. Isakova Yu. T., Vinnikov D., Kipen V. N. et al. Interactions between genes and the association of TP53, XRCC1, TNFa, HMMR, MDM2 and PALB2 with breast cancer in Kyrgyz women. Breast cancer. 2020. No. 27. Pp.938-946.

8. Kabzinski J., Machinska M., Kaczmarczyk Detail. The effect of polymorphisms of the Arg399Gln, Arg280His and Arg194Trp XRCC1 genes of the basic excision repair pathway on the level of 8-oxoguanine and the risk of head and neck cancer in the Polish population. CancerBiomark. 2021. No.32(3). Pp.317-326.

9. Ozgez A, HekimlerEzturk K, Yukselturk A, etc. Genetic variations of DNA-paired genes in breast cancer. Research in the field of pathology and oncology. 2019. No.25(1). pp.107-114.

10. Tavares K.B., Gomes-Braga FDCSA, Souza E.B. et al. The relationship between single nucleotide polymorphisms and glioma risk: a systematic review of the literature. Investing in cancer. 2020. No.38(3). pp.169-183.

11. Zhou K., Fu Yi, Wen L. et al. XPD polymorphisms and the risk of developing hepatocellular carcinoma and gastric cancer: A meta-analysis. Cancer treatment technology. 2021; 20:1533033821990046. doi: 10.1177/1533033821990046

УДК 539.23

DOI: 10.34824/VKNIIRAN.2023.15.4.12

## ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОК BSN НА ПОДЛОЖКАХ MgO(001) В ЁМКОСТНОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ РАЗРЯДЕ

© Ковтун А.П. (a), Умхаева З.С. (b), Алиев И.М. (c, d)

(a) Федеральный исследовательский центр ЮНЦ РАН, лаборатория наноразмерных активных сред и материалов, старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук, kovtun.ap@mail.ru, Ростов-на-Дону

(b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, Грозный, отдел материаловедения заведующая отделом, доктор физико-математических наук, zargan.umhaeva@yandex.ru, Грозный

(c) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, отдел материаловедения, старший научный сотрудник, кандидат физико-математических наук, ialiew@mail.ru, Грозный

(d) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, доцент кафедры физическая электроника, кандидат физико-математических наук, ialiew@mail.ru, Грозный

**Аннотация.** В работе представлены результаты получения и исследования мишени  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$ , используемой для напыления пленок BSN на подложку MgO(001). Мишени  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$  были получены методом твердофазного синтеза при оптимальных температурах 1250°C и последующего спекания при 1375-1400°C. Напыление пленок BSN на подложки MgO(001) проводилось методом емкостного ВЧ-разряда в кислороде при давлении 0.5 торр, мощности 140-190 Вт и температуре подложки 450-750°C. Рентгеноструктурный анализ показал формирование текстурированной структуры BSN(001) на подложке уже после 2-3 мин напыления. Определена зависимость параметра решетки с пленок BSN от времени напыления. После 15 мин параметры близки к объемному материалу.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики, керамика, пленки, подложка, рентгенограммы, ниобат барий стронция.

## FORMATION OF BSN FILMS ON MgO (001) SUBSTRATES IN CAPACITIVE HIGH-FREQUENCY DISCHARGE

© Kovtun Anatoly Pavlovich (a), Umkhaeva Zargan Saipudinovna (b), Aliev Islam Magomedovich (c, d)

(a) Federal Research Center SSC RAS, Russian Federation, Rostov-on-Don, laboratory of nano-sized active media and materials, senior scientist, candidate of physical and mathematical sciences, kovtun.ap@mail.ru



(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of Russian Academy of Sciences, Grozny, Department of Materials Science, Head of Department, Associate Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, zargan.umhaeva@yandex.ru

(c) Kh. Ibragimov Complex Institute of Russian Academy of Sciences, Grozny; Department of Materials Science, Senior Researcher, Candidate of Physical and Mathematical Sciences.

(d) Chechen State University named after. A.A. Kadyrov, Grozny; Associate Professor of the Department of Physical Electronics, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, ialiew@mail.ru

**Abstract.** The paper presents the results of obtaining and studying the  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$  target used for sputtering BSN films onto a MgO(001) substrate.  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$  targets were obtained by solid-phase synthesis at optimal temperatures of 1250°C and subsequent sintering at 1375-1400°C. Sputtering of BSN films onto MgO(001) substrates was carried out using a capacitive RF discharge method in oxygen at a pressure of 0.5 Torr, a power of 140–190 W, and a substrate temperature of 450–750°C. X-ray diffraction analysis showed the formation of a textured BSN(001) structure on the substrate after 2-3 minutes of deposition. The dependence of the lattice parameter  $c$  of BSN films on the deposition time was determined. After 15 min, the parameters are close to the bulk material.

**Key words:** ferroelectrics, ceramics, films, substrate, X-ray diffraction patterns, barium strontium niobate.

## ВВЕДЕНИЕ

Ниобат бария-стронция ( $BaSrNbO$ ) представляет собой сегнетоэлектрический оксид со структурой перовскита. В последние годы значительный интерес проявляется к исследованию тонких пленок этого материала, обладающих уникальным комплексом физических свойств. Пленки  $BaSrNbO$  могут быть получены различными методами, такими как магнетронное RF-распыление, лазерная абляция, золь-гель технология и др. Оптимальные структурные характеристики демонстрируют эпитаксиальные пленки, выращенные на подложках с кубической или тетрагональной структурой, таких как MgO,  $SrTiO_3$ ,  $NdGaO_3$ .

Пленки BSN обладают высоким структурным совершенством и кристаллизуются в перовскитовой структуре. При этом наблюдается тетрагональное искажение элементарной ячейки, обусловленное смещением ионов ниобия. Такие структурные особенности определяют проявление сегнетоэлектрических свойств в пленках.

Синтез керамики BSN-50 [1,2] проводился двукратным твердофазным синтезом при температурах 1200-1350°C. Установлено, что оптимальная температура синтеза составляет 1250°C.

Из полученной керамики BSN-50 были изготовлены мишени диаметром 50 мм для напыления пленок. Оптимальная температура спекания мишеней составила 1375-1400°C.



**Рисунок 1. Фотография крупногабаритного образца (Ø 50 мм x 3 мм) – «мишени» состава  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Nb}_2\text{O}_6$**

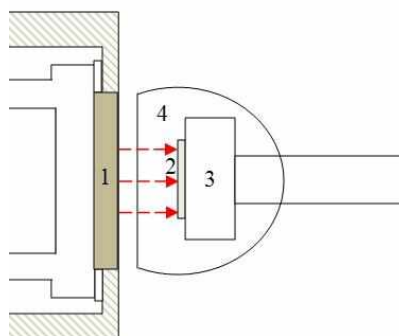
Измерения диэлектрических характеристик керамики BSN-50, проведенные нами, показали, что полученные мишени обладают следующими характеристиками:

- Петли диэлектрического гистерезиса имеют вытянутую форму, остаточная поляризация  $\sim 0.024$  Кл/м<sup>2</sup>, коэрцитивное поле  $\sim 7.2 \cdot 10^5$  В/м.
- При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость  $\epsilon \sim 900$ ,  $\text{tg}\delta \sim 0.05$  на частоте  $10^4$  Гц.
- Наблюдается максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  и тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta(T)$  в области фазового перехода  $90\text{-}110^\circ\text{C}$ .
- BSN-50 демонстрирует поведение, типичное для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу.

Полученные характеристики являются оптимальными для керамических мишеней BSN-50 для напыления сегнетоэлектрических пленок.

Получение временной серии пленок BSN на  $\text{MgO}(001)$  проводилось методом емкостного ВЧ-разряда с использованием мишеней BSN-50.

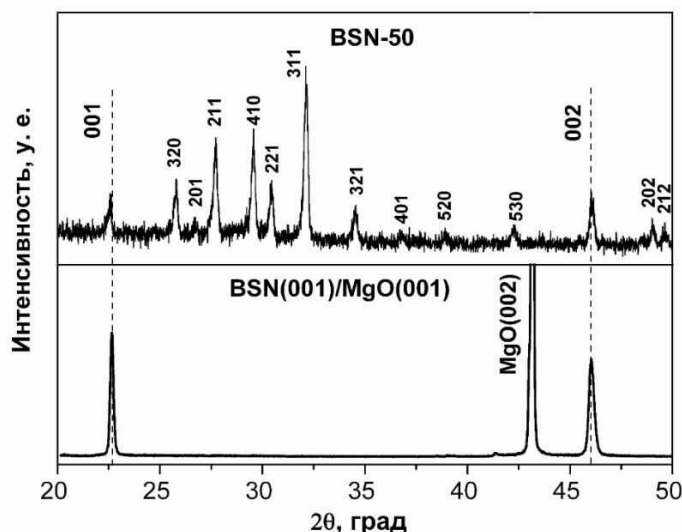
В методе напыления пленок в емкостном высокочастотном разряде (ЕВЧР) (рис. 2) мишень лежит на катоде разряда, вторым электродом разряда является разрядная камера. Подложка помещается в зону свечения разряда и располагается вблизи мишени, подвергается тепловому воздействию пучковой компоненты электронов в разряде. Разряд зажигается в кислороде при давлении  $P \sim 0.5$  торр. Керамическая мишень диаметром около  $d = 50$  мм приклеивается специальным клеем к катоду, расстояние от мишени до подложки  $r = 12$  мм. При мощности ВЧ разряда в диапазоне  $W = 140 \dots 200$  Вт происходит интенсивное распыление мишени - часть мишени превращается в пылевую компоненту разряда.



**Рисунок 2. Схема напыления пленок в емкостном высокочастотном разряде.**

мишень-(1), подложка-(2), держатель подложки-(3), отрицательное свечение-(4), красными стрелками указано пучок электронов, которые разогревают подложку при включенном разряде

На рисунке 3 приведены рентгенограммы мишени (вверху) и типичные рентгенограммы пленок BSN(001) на MgO(001).

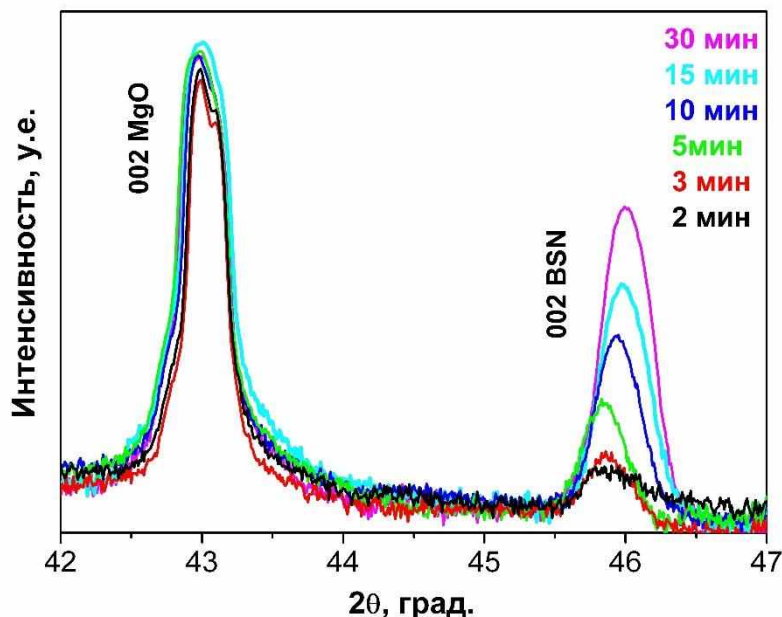


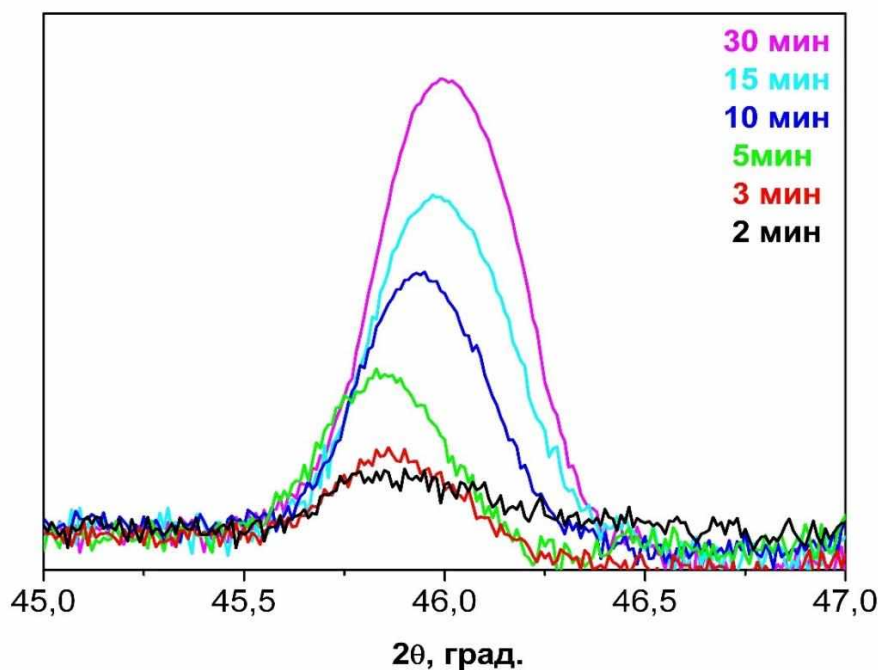
**Рисунок. 3 - Рентгенограммы мишени состава BSN 50-вверху и пленки на подложке MgO(001) - внизу**

На рентгенограмме видно (рис. 3), что методом напыления по схеме ЕВЧР можно получить пленки BSN, которые согласно нашим данным, удовлетворяют всем условиям, предъявляемым к высоко текстурированным пленкам, сформулированным ранее в работах [3-5].

Также была получена серия пленок BSN с временем осаждения от 1 до 30 минут.

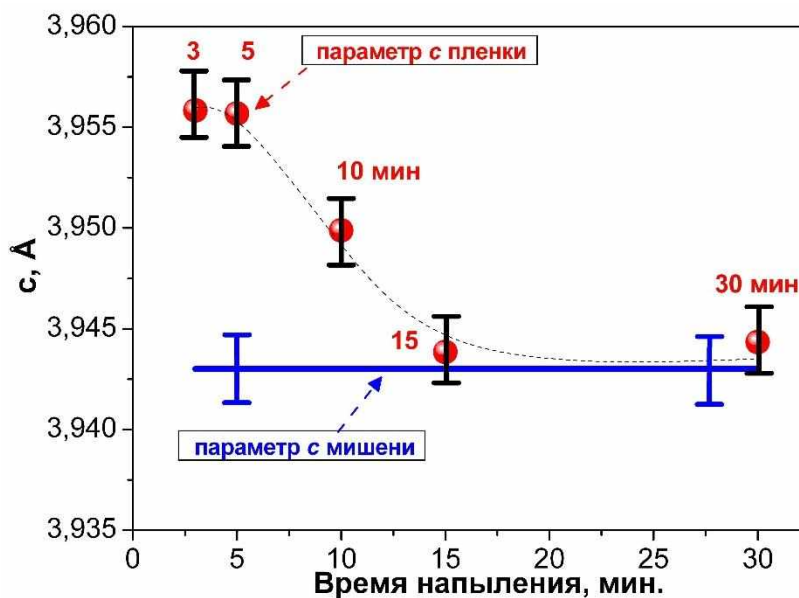
Рентгеновская дифракция показала формирование текстурированной структуры BSN(001) на подложке уже после 2 минут роста.





**Рисунок 4 - Рентгенограмма интенсивности 002 рефлекса структуры BSN(001)/MgO(001) серий пленок - вверху и профиль 002 BSN рефлекса - внизу**

Было установлено смещение пика (002) BSN в зависимости от времени осаждения. После 15 минут параметр с пленки близок к объемному BSN. Таким образом, получена серия текстурированных пленок BSN различной толщины на MgO(001) для дальнейшего исследования.



**Рис.5 Определение зависимости параметра решетки с пленок BSN от времени напыления.**

По значению угла  $2\theta$  максимума пика из рефлекса можно определить расстояние между атомными плоскостями — это расстояние соответствует  $c$  параметра кристаллической решетки ниобата барий стронция. Рентгеноструктурный анализ показал формирование текстурированной структуры BSN(001) на подложке уже после 2-3 мин напыления.

Определена зависимость параметра решетки с пленок BSN от времени напыления. После 15 мин параметры близки к объемному материалу.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, методика синтеза керамик  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Nb_2O_6$  методом твердофазного синтеза с последующим спеканием при указанных условиях синтеза позволяет получать мишени с оптимальными свойствами для напыления пленок. Нами разработана методика напыления пленок BSN методом емкостного ВЧ-разряда. Получен ряд пленок BSN различной толщины на подложках MgO(001). Проведен рентгеноструктурный анализ пленок, показавший формирование текстурированной структуры BSN(001) на подложке. Выполнен анализ параметра элементарной ячейки с пленок BSN в зависимости от времени осаждения. Показано, что после 15 мин осаждения структурные параметры пленок BSN близки к параметрам объемной керамики.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Абубакаров, А. Г. Оптимизация условий получения и свойства бинарной системы  $BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6$  / А.Г. Абубакаров, И.А. Вербенко, А.В. Павленко, Г.Н. Толмачев, Л.А. Резниченко, Л.А. Шилкина, И.М. Алиев, С.Х. Алихаджиев. // Известия РАН. Серия. Физическая. – 2014. – Т. 78. – № 8. – С. 943-945.
2. Абубакаров, А. Г. Оптимизация условий получения и свойства керамик бинарной системы  $BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6$  / А. Г. Абубакаров, И. А. Вербенко, А. В. Павленко [и др.] // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2014. – Т. 78, № 8. – С. 943-950. – DOI 10.7868/S0367676514080043. – EDN SJDOGJ.
3. Мухортов В.М., Юзюк Ю.И. Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение. Изд-во: ЮНЦ РАН. 2008. – 224 с.
4. Мухортов, В.М. Гетероэпитаксиальный рост пленок сложного оксида из самоорганизованной системы, образующейся в плазме газового разряда. / В.М. Мухортов, Ю.И. Головкин, Г.Н. Толмачев, А.И. Машенко // ЖТФ. – 1999. – Т. 69. – В.12. – С. 87-91.
5. Мухортов, В.М. Механизм высокочастотного распыления сложных оксидов. / В.М. Мухортов, Г.Н. Толмачев, Ю.И. Головкин, А.И. Машенко // ЖТФ. – 1998. – Т.68 – В.9. – С. 99-103

### REFERENCES

1. Abubakarov, A. G. Optimization of conditions for obtaining and properties of the binary system  $BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6$  / A.G. Abubakarov, I.A. Verbenko, A.V. Pavlenko, G.N. Tolmachev, L.A. Reznichenko, L.A. Shilkina, I.M. Aliyev, S.H. Alikhadjiev. // Izvestia of the Russian Academy of Sciences. Series. Physical. - 2014. – Vol. 78. – No. 8. – pp. 943-945.
2. Abubakarov, A. G. Optimization of production conditions and properties of ceramics of the  $BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6$  binary system / A. G. Abubakarov, I. A. Verbenko, A.V. Pavlenko [et al.] // Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. The series is physical. - 2014. – Vol. 78, No. 8. – pp. 943-950. – DOI 10.7868/S0367676514080043. – EDN SJDOGJ.
3. Mukhortov V.M., Yuzyuk Yu.I. Heterostructures based on nanoscale ferroelectric films: preparation, properties and application. Publishing house: YUNTS RAS. 2008. – 224 p.

4. Mukhortov, V.M. Heteroepitaxial growth of films of complex oxide from a self-organized system formed in a gas discharge plasma. / V.M. Mukhortov, Yu.I. Golovko, G.N.Tolmachev, A.I.Mashchenko //ZhTF. – 1999. – Vol. 69. – V.12. – pp. 87-91.

5 Mukhortov, V.M. Mechanism of high–frequency sputtering of complex oxides. / V.M.Mukhortov, G.N.Tolmachev, Yu.I.Golovko, A.I.Mashchenko // ZHTF. – 1998. – Vol.68 - V.9. – pp. 99-103

УДК: 911.52

DOI: 10.34824/VKNIIRAN.2023.15.4.13

## ИЗВЕСТНЯКОВЫЙ ПОЯС СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО КАВКАЗА: ОСОБЕННОСТИ ТЕКТОНИКИ И ИСТОРИЯ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО РАЗВИТИЯ

© Даукаев Арун Абалханович (а), Бачаева Тумиша Хамидовна (b),  
Даукаев Аслан Арунович (с)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, зав. отделом ТЭК и РП, д.г.-м.н., [daykaev@mail.ru](mailto:daykaev@mail.ru), Грозный
- (b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, с.н.с. отдела ТЭК и РП, к.г.-м.н., Грозный
- (с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, м.н.с. отдела ТЭК и РП, Грозный

**Аннотация.** В статье на основе использования фондовых материалов, картографических, статистических и литературных источников проведён анализ минерально-сырьевого потенциала Известнякового пояса Чеченской Республики. Даны краткие сведения о геологической изученности и геолого-геоморфологических особенностях рассматриваемого района, а также о структурно-тектонических элементах Приказбекской области (Центральная и Внешняя антиклинальные зоны) и Известнякового Дагестан (Внешняя, Центральная и Внутренняя антиклинальные зоны). Приведены сведения о минеральных ресурсах (строительные материалы и другие нерудные полезные ископаемые) территории. На основе анализа данных о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов ЧР обозначены основные проблемы их освоения и пути решения.

**Ключевые слова:** среднегорье, природно-ресурсный потенциал, мезозойские отложения, горнодобывающая промышленность, охрана недр, твердые неметаллические полезные ископаемые.

## LIMESTONE BELT OF THE NORTHEASTERN CAUCASUS: FEATURES OF TECTONICS AND HISTORY OF GEOLOGICAL DEVELOPMENT

© Daukaev Arun Abalkhanovich (a), Bachaeva Tumisha Khamidovna (b),  
Daukaev Aslan Arunovich (c)

- (a) Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Doctor of Geological and Mineral Sciences, [daykaev@mail.ru](mailto:daykaev@mail.ru)
- (b) Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, senior researcher Department of Fuel and Energy Complex and RP.
- (c) Federal State Budgetary Institution of Science Complex Scientific Research Institute named after. H.I. Ibragimov RAS, RF, junior researcher Department of Fuel and Energy and RP.

**Abstract.** The article, based on the use of stock materials, cartographic, statistical and literary sources, analyzes the mineral resource potential of the Limestone Belt of the Chechen Republic. Brief information is given on the geological study and geological and geomorphological features of the region under consideration, as well as on the structural and tectonic elements of the Kazbek region (Central and External anticlinal zones) and Limestone Dagestan (External, Central and Internal anticlinal zones). Information is provided on the mineral resources (building materials and other non-metallic minerals) of the territory. Based on the analysis of data on the state and use of mineral resources of the Czech Republic, the main problems of their development and solutions are identified.

**Key words:** middle mountains, natural resource potential, Mesozoic deposits, mining industry, subsoil protection, solid non-metallic minerals.

## ВВЕДЕНИЕ

Известняковый пояс, располагающийся в основном в среднегорной части ЧР, включает ряд тектонических элементов более мелкого порядка Структурно-тектонические элементы западной части пояса (Ушкортская, Кориламская и др. антиклинали, Чечахская мульда и др.) входят в известковую зону Приказбекской области, а восточной части (Варандийская антиклиналь, Шатойская, Ансальтинская и другие синклинали) – в западное звено внешней антиклинальной зоны Известнякового Дагестана. Данный пояс обладает значительным разнообразием природных ресурсов, и в первую очередь, минерально-сырьевых [4;5]. Их освоение и использование должно быть научно обосновано и оправдано с точки зрения устойчивого развития горных территорий, во избежание негативных последствий от хозяйственной деятельности на ранимые горные экосистемы. Природно-ресурсный потенциал известнякового пояса Северо-Восточного Кавказа открывает новые возможности устойчивого развития горных территорий и, в первую очередь, отраслей горнодобывающей промышленности, туристско-рекреационного комплекса, сельского хозяйства, что позволит созданию новых рабочих мест и снизить уровень безработицы в республике.

## МЕТОДОЛОГИЯ

При подготовке статьи были использованы фондовые материалы и опубликованные литературные источники, комплексный анализ и обобщение геолого-геофизической информации (МОВ ОГТ, бурение глубоких скважин и т.д.) по Известняковому поясу Северо-Восточного Кавказа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

**История изучения и тектонические особенности.** В административном отношении район исследований охватывает территории Южного Дагестана, Южной части ЧР, Ингушетии и Северной Осетии. Геологическое изучение рассматриваемого района началось еще в начале XX в. Данная территория была покрыта мелкомасштабными геологическими съемками и маршрутами по пересечениям рр. Фортанга, Нетхой, Эрбель, Белая Шалажа, Рошня, Гехи, Чанты-Аргун, Басс, Хулхулау и др. В результате этих и других площадных и региональных геологических исследований были освещены основные вопросы литологии, стратиграфии и тектоники мезозойских отложений рассматриваемой территории. Были выделены структурно-тектонические элементы локального характера – антиклинали и разде-



ляющие их синклинальные складки. Рассматриваемый район характеризуется слабой изученностью бурением. На участках доступных для проведения работ были пробурены около 15 скважин. Скважиной № 37 – Элистанжи были пройдены юрские отложения и вскрыта 500 метровая карбонатная толща верхней перми. В конце 1960 гг. Н.Е. Меркуловым, В.А. Станулисом и другими исследователями были проанализированы имеющиеся геологические материалы по рассматриваемому району. Результаты исследований легли в основу составления схематических структурных карт по мезозойским отложениям и плана геологоразведочных работ на нефть и газ в Черных и Скалистых горах Чечено-Ингушетии на 1971-1975 гг. В 1968-69 гг. В.Д. Талалаевым были обследованы районы Ушкортского, Мордламского, Андийского хребтов, и частично Черных гор. В результате этих геологических исследований были внесены определенные коррективы в представления о тектонике данной территории, уточнено строение вышеперечисленных и других структурных элементов, подробное описание которых дано в работе [8]. В частности, уточнено строение и характер сочленения Кориламской, Ушкортской, Докбухской Чижкинской, Варандийской Чичахской, Эрбельской, Хочкочинской, Мереджинской, Пешхойской и др. складок. Отдельные из этих складок впервые были выявлены еще в дореволюционное время. Более подробно охарактеризована Варандийская антиклиналь, выявленная в 1904 году Г.П. Михайловским и называвшая тогда Заргубильской. Эта самая крупная локальная структура с линейными размерами 70 x 15 км, выраженная в рельефе Андийским хребтом. Складка характеризуется асимметрическим строением, коробчатым сводом, осложненным разрывными нарушениями, в основном, взбросового типа. Другой крупной локальной структурой является Кориламская антиклинальная складка с длиной более 60 км, выраженная в рельефе Мордламским хребтом. Антиклиналь осложнена серией дизъюнктивных нарушений, амплитуда отдельных из которых превышает 1000 м. Остальные складки характеризуются меньшими размерами. Так, Ушкортская и Докбухская антиклинали, выявленные впервые В.П. Ренгартенем и сочленяющие между собой кулисно, имеют протяженность 22 и 14 км, соответственно. К северу от этих антиклиналей в 1916 г. А.С. Савченко была выделена Чичахская мульда, начинающаяся в зоне сочленения Кориламской и Пешхойской антиклиналей в верховьях р. Гехи. Позднее (1927 г.) Л.А. Гречишкиным была выделена Чижкинская антиклиналь асимметричного строения, более рельефно выраженная в верховьях р.Гехи. Чижкинскую и Кориламскую структуры в междуречье Эрбель-Чож разделяет Эрбельская мульда.

Орфографически район исследований представлен параллельно расположенными *Пастбищным* и *Скалистым* хребтами, состоящими в свою очередь из целой системы более мелких хребтов и отдельных вершин с высотными отметками от 1100 до 3000 м над уровнем моря. Они сложены карбонатными породами верхнеюрского и верхнемелового возрастов. К основным факторам рельефообразования относятся – состав и свойства горных пород, геологическая структура и климат. В геологическом плане рассматриваемая территория охватывает часть северного моноклиналичного склона мегаантиклинория Большого Кавказа (Рис.). Данная геологическая структура, сложенная чередующимися различными горными породами и обусловили формирование здесь продольных параллельных куэстовых хребтов. Последние образовались на месте распространения более стойких к разрушению горных пород, а разделяющие их долины – на участках, сложенных легко разрушающимися осадочными горными породами.

Как отмечалось выше Известняковый пояс Северо-Восточного подразделяется на две части: западную и восточную. Западная часть пояса относится к Приказбекской области, а восточная — это внешняя антиклинальная зона Известкового Дагестана.

Приказбекская область расположена на северном крыле поднимающегося к юго-западу сооружения Большого Кавказа. С севера она ограничивается западной частью Терско-Каспийского прогиба. В пределах области выделяются две антиклинальные зоны: центральная и внешняя [3; 7].

*Центральная антиклинальная зона*, расположенная за пределами рассматриваемого пояса, сложена преимущественно ниже и среднеюрскими сланцевыми породами.

*Внешняя антиклинальная зона* сложена толщей известняков верхней юры и валанжина, песчано-мергелистыми породами нижнего мела и известняками верхнего мела. Представляет собой коробчатую складку, осложненную дизъюнктивными нарушениями. В пределах зоны выделяются две антиклинали — Ушкортская на востоке и Фетхузская — на западе, в связи с чем именуется также Ушкорт-Фетхузской зоной. Ушкортская антиклиналь имеет коробчатую форму. Свод ее в Ассинском ущелье сложен кимеридж-титонскими известняками. Вдоль южного крыла Ушкортской антиклинали прослеживается крупный продольный разрыв. Западнее Ушкортской складки выделяется Фетхузская антиклиналь.

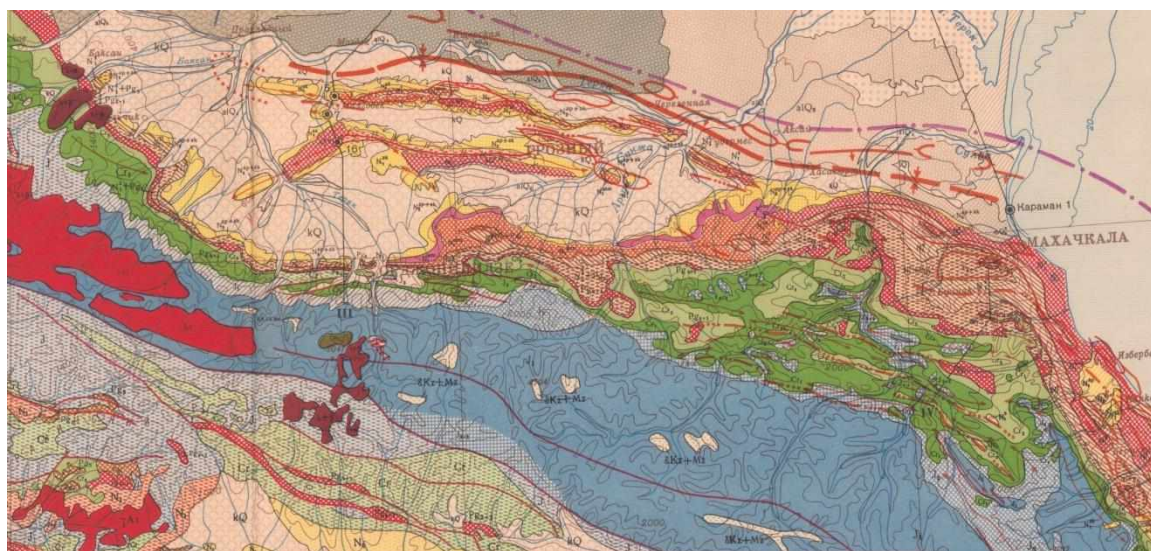


Рис. Фрагмент схематической структурно-тектонической карты Предкавказья и смежных территорий [Брод].

Складка также асимметрична — северное крыло более крутое. Западнее с. Балта на р. Терек северное крыло и свода антиклинали нарушены крупными продольными разрывами. К западу Фетхузская антиклиналь постепенно расплывается на моноклиналином склоне Кавказской мегантиклинали. Внешняя антиклинальная зона осложнена диагонально ориентированной Чижгинской антиклиналью, которая четко обрисовывается в верховьях рек Мартан и Гехи. К северо-западу располагается достаточно крупная Датыхско-Галашкинская складка, свод которой сложен палеоген-неогеновыми отложениями.

На юго-восточном продолжении Приказбекской области расположена Внешняя антиклинальная зона Известкового Дагестана, занимает зону междуречья Сулака и Чанты-

Аргуна. Здесь широко распространены верхнеюрские и меловые карбонатные породы. Вся серия мезозойских отложений этой области образует три сложно построенные антиклинальные зоны - *Внешнюю, Центральную и Внутреннюю*.

Наиболее сложно построена *Внешняя антиклинальная зона*, которая является самым крупным структурным элементом Известнякового Дагестана. Продолжением этой зоны в Приказбекской области является Внешняя — *Ушкорт-Фетхузская зона*, а в Сланцевом Дагестане — *Мугринская антиклинальная зона*. Во Внешней антиклинальной зоне Известнякового Дагестана выделяются два ряда крупных антиклинальных складок, являющихся как бы «ребрами» данной зоны. Самым восточным звеном северного ребра считается крупная *Ирганайская антиклиналь*, восточная часть которой называется также *Кадарской антиклиналью*. *Ирганайская антиклиналь* сложена в своде нижнеааленскими сланцами, к северо-западу от нее кулисообразно располагается Гимринская антиклиналь, в ядре которой обнажаются породы средней юры, а к западу - расположена *Салатаусская антиклиналь и Варандийская антиклиналь* с ядром из среднеюрских отложений, бронированных нижнебарремским известняковым комплексом. *Кулимеэрская антиклиналь* располагается в центральной части Известнякового Дагестана, имеющая коробчатое строение, сложена верхнемеловыми отложениями. К северо-западу от Кулимеэрского поднятия располагается *Араканская антиклиналь*, крупная, вытянутая в широтном направлении поднятие, в ядре вскрыты среднеюрские песчаники.

Западная часть Внешней зоны Известнякового Дагестана представлена Ансалтинской и Шатойской синклиналиями, имеющие довольно простое строение [3;6].

Внешняя антиклинальная зона, в целом, имеет в плане форму широкой, выпуклой к северо-востоку дуги с резким изменением простираний в ее западной и восточной частях. В местах поворота зона значительно расширяется. Ее сводовая часть осложнена продольными синклиналиями прогибами.

**Центральная антиклинальная зона** объединяет *Айлитимахинское поднятие* с верхнеюрскими отложениями в ядре, *Гергебильское поднятие*, в своде которого обнажены байос-батские отложения, и *Хунзахское (или Чина-Меэрское) поднятие*, бронированное нижнебарремскими известняками.

**Во внутренней антиклинальной зоне** выделяются два крупных поднятия — *Хиндахское*, сложенное на поверхности байос-батскими слоями, и *Ругуджинское* — с нижнеааленскими песчаниками в своде. Поднятия разделены продольным прогибом — *Гунибской синклиналью* с отложениями готеривского возраста в ее средней части.

Центральная и Внутренняя антиклинальные зоны разделяются *Буциринско-Хаджалмахинским прогибом*, выполненным в его наиболее пониженных участках отложениями чокракского и караганского горизонтов.

**История геологического развития.** Геологическое развитие данного пояса запечатлена в многочисленных обнажениях горных пород с возрастом от позднеюрского до поздне-мелового включительно. Начало позднеюрской эпохи отмечено трансгрессией моря, которой предшествовал региональный перерыв в осадконакоплении. Отложения келловея покрываемые разновозрастными породами (от палеозоя досреднеюрских) носят черты переходного типа от терригенных пород средней юры к карбонатных – верхней юры. В во-

сточной части отмечается зона развития крупнозернистых кварцевых песчаников с прослоями гравелитов с мощностями до 200 м. К югу в разрезах по р. Чанты-Аргун отложения представлены мергельно-глинистыми породам с пониженными мощностями [6].

С келловейского века начинается формирование зоны замедленного опускания междуречья чанты-Аргун – Гехи с простираением в северо-западном направлении. С наступлением оксфордского века произошли значительные изменения, приведшие к полному прекращению поступления терригенного материала. В раннее оксфордское время происходило накопление известняков различного состава незначительной мощности. В течение оксфордского века существовали ранее заложенные поднятия в междуречье Чанты-Аргун – Гехи. В переходный период от кимериджа к титону происходили тектонические движения, результаты которых привели к перестройке структурного плана и местами к перерыву в осадконакоплении. В титонский этап происходит накопление мощных гипсо-ангидритовых толщ. На заключительном этапе верхнеюрского времени геологического развития рассматриваемой территории происходит восстановление нормального морского режима на значительной части территории. В этих условиях накапливались в большей степени карбонатные породы. Также в титонский этап произошло восстановление структурного плана, существовавшего в предыдущие этапы.

### ВЫВОДЫ

Таким образом, Известняковый пояс, простирающийся в субширотном направлении от верхнего течения р. Терек на западе и р. Сулак на востоке можно рассматривать как единый сложнопостроенный структурно-тектонический элемент в полосе распространения мезозойских отложений Северо-Восточного Кавказа.

С Известняковым поясом ЧР связаны полезные ископаемые, представленные основным Гипсоангидритовым (Ченахойское месторождение гипса стратиграфически приуроченное к титонскому ярусу верхнеюрского отдела), глинистым (два перспективных участка бентонитоподобных глин - Вашиндаройский и Варандинский), песчаным и карбонатным (Нашихаламским и Рошничуйским проявлениями доломитов), карбонатное Ушкалойского, и Шароаргунского проявления доломитов позднеюрского возраста) сырьем [1; 2]. В междуречьях Асса-Хулхулау, Чанты-Аргун –Хулхулау, Асса – Охолитлау, в бассейне р. Гехи и в верховьях р. Хулхулау [1]. В пределах этих площадей на поверхность выходят карбонатные породы (полезные ископаемые), представленные известняками, доломитами, мергелями и глинистыми известняками верхнеюрского, нижнемелового (берриасс-валанжин), верхнемелового и палеогенового (палеоцен-эоцен) возрастов. Здесь же имеются определенные перспективы открытия залежей нефти и газа в глубоководных горизонтах верхней юры и пермо-триаса, обоснованием которых является наличия коллекторов с благоприятными емкостно-фильтрационными свойствами (карбонатные толщи) и покрывающие их пород-флюидоупоров (гипсо-ангидритовая толща). Рассматриваемая территория характеризуется также идеальными природными условиями для развития туристско-рекреационной деятельности. Здесь имеются множество уникальных геолого-геоморфологических, гидрологических, карстовых и историко-архитектурных объектов.

В связи с вышеизложенным первоочередной задачей должна стать разработка научно-обоснованного плана мероприятий по эффективному освоению и рациональному использованию минерально-сырьевого и туристско-рекреационного потенциала рассматриваемой зоны горной части ЧР.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бойко Н.И., Седлецкий В.И., Талпа Б.В. Прогнозирование неметаллических полезных ископаемых на Северном Кавказе. Ростов на-Дону: Изд-во Ростовского университета. 1986. 256 с.
2. Даукаев А.А. Минерально-сырьевая база цементного производства Чеченской Республики // Грозненский естественнонаучный бюллетень. 2021. Т. 6. № 1 (23). С. 11-16.
3. Доценко В.В. Тектоника верхнемезозойско-кайнозойского комплекса горных районов Чечни и Ингушетии // Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа. Том VI / под ред. Керимова И.А., Заалишвили В.Б., Черкашина В.И. Грозный: Академия наук Чеченской Республики, 2017. С. 227-243
4. Керимов И.А. и др. Геология и перспективы нефтегазоносности Чечни и Ингушетии / Керимов И.А., Борисенко З.Г., Даукаев А.А., Моллаев З.Х., Прозорова Г.Н., Бачаева Т.Х. Грозный, 2010. 298 с.
5. Минерально-сырьевые ресурсы Чеченской Республики. Изд. 2-е, дополн./под ред.: Керимова И.А., Аксенова Е.А. Грозный: АН ЧР, 2016. 543 с.
6. Минин А.И. Некоторые закономерности изменения мощностей и литофаций верхнеюрских отложений восточной части Северного Кавказа // Геология мезозойских и палеогеновых отложений Северо-Восточного Кавказа // Труды СевКавНИПИнефть. Вып. XIII, 1977, С. 76-83.
7. Сабанаев К.А., Черкашин В.И., Шалбузова Л.В. Тектоническая карта Дагестана масштаба 1:500 000 // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2014. № 53. С. 30-38.
8. Галалаев В.Д. Тектоника Андийского, Мордламского и Ушкортского хребтов Северо-Восточного Кавказа // Геология и нефтегазоносность Восточного Предкавказья // Тр. СевКавНИПИнефть. Вып. XIII. Грозный: Чечингиздат, 1973. С. 118-136.

#### REFERENCES

1. Boyko N.I., Sedletsky V.I., Talpa B.V. Forecasting of nonmetallic minerals in the North Caucasus. Rostov-on-Don: Publishing House of the Rostov University. 1986. 256 p.
2. Daukaev A.A. Mineral resource base of cement production in the Chechen Republic // Grozny Natural Science Bulletin. 2021. Vol. 6. No. 1 (23). pp. 11-16.
3. Dotsenko V.V. Tectonics of the Upper Mesozoic-Cenozoic complex of the mountainous regions of Chechnya and Ingushetia // Modern problems of geology, geophysics and geoecology of the North Caucasus. Volume VI / ed. Kerimova I.A., Zaalishvili V.B., Cherkashina V.I. Grozny: Academy of Sciences of the Chechen Republic, 2017. pp. 227-243
4. Kerimov I.A. et al. Geology and prospects of oil and gas potential of Chechnya and Ingushetia / Kerimov I.A., Borisenko Z.G., Daukaev A.A., Mollaev Z.H., Prozorova G.N., Bachaeva T.H. Grozny, 2010. 298 p.
5. Mineral resources of the Chechen Republic. 2nd edition, supplement/ed.: Kerimova I.A., Aksenova E.A. Grozny: Academy of Sciences of the Czech Republic, 2016. 543 p.
6. Minin A.I. Some patterns of changes in the capacities and lithophages of the Upper Jurassic deposits of the eastern part of the North Caucasus // Geology of Mesozoic and Paleogene deposits of the Northeastern Caucasus // The works of Sevkavnipineft. Issue XIII, 1977, pp. 76-83.

7. Sabanaev K.A., Cherkashin V.I., Shalbusova L.V. Tectonic map of Dagestan scale 1:500 000 // Bulletin of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2014. No. 53. pp. 30-38.

8. Talalaev V.D. Tectonics of the Andean, Mordlam and Ushkort ranges of the Northeastern Caucasus // Geology and oil and gas potential of the Eastern Caucasus // Tr. Sevkavniplineft. Issue XIII. Grozny: Chechingizdat, 1973. pp. 118-136.

**Вестник КНИИ РАН. Серия  
«Естественные и технические науки»**

**№ 4 (15) 2023**

Верстка: Махаев М.

Дата размещения сетевого издания в сети Интернет на официальном сайте: 29.12.2023 г.