

22 десятилетие
науки
и технологий **31**

Научный журнал

ВЕСТНИК КНИИ РАН. СЕРИЯ
«ЕСТЕСТВЕННЫЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ»

Scientific journal

BULLETIN CI RAS. SERIES
«NATURALAND TECHNICAL SCIENCES»

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

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.

Гасанов А.Г., д.х.н., проф., заведующий лабораторией «Циклоолефины» Института Нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Гаджиева Г.Э., к.х.н., доц., ведущий научный сотрудник лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений им. академика Ю.Г. Мамедалиева Института Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Гурбанов Г.Н., д.х.н., доц., главный научный сотрудник лаборатории «Синтетические масла» Института Нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

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.

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

Муртазаев С-А.Ю., д.т.н., проректор по инвестиционной деятельности и имущественному комплексу Грозненского государственного нефтяного технического университета имени академика М.Д. Миллионщикова.

Магомедов М.Д., д.б.н., главный научный сотрудник Прикаспийского института биологических ресурсов Дагестанского федерального исследовательского центра РАН.

Магомадов Р.М., д.ф.-м.н., профессор Института математики, физики и информационных технологий Чеченского государственного университета им. А. Кадырова.

Мамедбейли Э.Г., д.х.н., проф., заведующий лабораторией «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» Института Нефтехимических процессов им. академика Ю.Г. Мамедалиева Министерства Науки и Образования Азербайджанской Республики.

Омаров К.З., д.б.н., заведующий лабораторией экологии животных Прикаспийского института биологических ресурсов Дагестанского федерального исследовательского центра РАН.

Пунанова С.А., д.-г.-м.н., главный научный сотрудник Института проблем нефти и газа Российской академии наук.

Плотникова И.Н., д.-г.-м.н., ведущий научный сотрудник Института прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан.

Тайсумов М.А., д.б.н., вице-президент 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.

Gasanov A.G., doctor of chemical sciences, professor, head of the laboratory "Cycloolefins" of the Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mammadaliyev of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan.

Gadjiyeva G.E., doctor of philosophy in chemical sciences, chemical sciences, senior researcher at the laboratory "Study of Antimicrobial properties and Biodamages" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan.

Gurbanov G.N., doctor of chemical sciences, docent, chief researcher of the laboratory "Synthetic Oils" of the Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.N. Mammadaliyev of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan.

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.

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

Murtazaev S.A.Yu., doctor of technical sciences, Vice-rector for Investment and Property Complex of the Grozny State Oil Technical University named after Academician M.D. Millionshchikov.

Magomedov M.D., doctor of biological sciences, chief researcher at the Caspian Institute of Biological Resources of the Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

Magomadov R.M., doctor of physical and mathematical sciences, professor at the Institute of Mathematics, Physics and Information Technologies of the Kadyrov Chechen State University.

Mammadbeyli E.H., doctor of chemical sciences, professor, head of the laboratory "Study of Antimicrobial substances and biological damage" of the Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education of the Republic of Azerbaijan.

Omarov K.Z., doctor of biological sciences, head of the laboratory of Animal Ecology of the Caspian Institute of Biological Resources of the Dagestan Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences.

Punanova S.A., doctor of geological and mineralogical sciences, chief scientific officer Institute of Oil and Gas Problems of the Russian Academy of Sciences.

Plotnikova I.N., doctor of geological and mineralogical sciences, a leading researcher at the Institute of Applied Research of the Academy of Sciences of the Republic of Tatarstan.

Taisumov M.A., doctor of biological sciences, vice-president 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

1.4.12 Нефтехимия

- Алишанбейли Гюнай Вугар гызы, Бабаев Эльбей Расим оглу**
ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ 12
- Джафарова Нахида Али гызы**
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЦИНКА 27
- Мехдиева Лала Ашраф гызы, Мамедова Парвин Шамхал гызы,
Бабаев Эльбей Расим оглу**
СИНТЕЗ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ПОЛИАЗОМЕТИНОВ 36
- Гурбанова Фидан Сахиб гызы, Гасанов Ариф Гасан оглу,
Гусейнов Гасым Зульфали оглу, Алиева Садагат Талят гызы**
ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИОЛ – ИНОВЫХ
РЕАКЦИЙ (ОБЗОР) 49
- Султанова Джамиля Фахрад гызы**
ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ РОСТ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА (ОБЗОР) 65

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

2.1.5. Строительные материалы и изделия

- Батаев Дена Карим-Султанович, Батаева Петимат Денаевна,
Батаева Хава Маршаниевна**
РЕМОНТНО-РЕСТАВРАЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ
ДОЛОМИТОВОЙ ИЗВЕСТИ 76
- Батаев Дена Карим-Султанович, Батаева Петимат Денаевна,
Батаев Адам Денаевич**
РЕМОНТНО-РЕСТАВРАЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА
ОСНОВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ 82

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

1.5.15. Экология

- Бисултанова Зура Исановна, Джамбетова Петимат Махмудовна,
Джамалова Айшат Зеудыевна**
ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ СИСТЕМЫ ДЕТОКСИКАЦИИ
КСЕНОБИОТИКОВ ПРИ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ II ТИПА 87

Батхиев Асланбек Магомедович БИОРАЗНООБРАЗИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ, КАК ОСНОВА УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ	95
--	-----------

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ
1.3.8. Физика конденсированного состояния

Умхаева Зарган Сайпудиновна, Русаков Вячеслав Серафимович, Губайдулина Татьяна Валиевна, Карпенков Алексей Юрьевич, Терёшина Ирина Семеновна, Панкратов Николай Юрьевич, Алиев Ислам Магомедович ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ $(\text{NO}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	111
---	------------

Дадашев Райком Хасимханович, Элимханов Джабараил Зайндиевич, Джамбулатов Роман Суламбекович, Хазбулатов Зелимхан Лечиевич ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ	125
--	------------

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

1.6.11 - Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений

Доценко Валерий Владимирович, Степанов Андрей Николаевич, Бачаева Тумиша Хамидовна ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ НЕФТИ И ГАЗА	135
Даукаев Арун Абалханович ПЕРСПЕКТИВЫ НАРАЩИВАНИЯ РЕСУРСНОЙ БАЗЫ УВ СЫРЬЯ ЗА СЧЕТ ДОРАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПОИСКОВ СЛОЖНОЭКРАНИРОВАННЫХ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА НА ТЕРРИТОРИИ ЧР	145

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

- Alishanbeyli Gunay Vugar, Babayev Elbey Rasim**
MAIN METHODS FOR SYNTHESIS OF THIAZOLES AND THEIR
DERIVATIVES 12
- Jafarova Nahida Ali**
APPLICATION OF THE SPECTROPHOTOMETRY METHOD
FOR DETERMINATION OF ZINC 27
- Mekhdiyeva Lala Ashraf, Mammadova Parvin Shamkhal,
Babayev Elbey Rasim**
SYNTHESIS AND APPLICATION FIELDS OF POLYAZOMETHINES 36
- Gurbanova Fidan Sahib, Hasanov Arif Hasan, Huseynov Gasym Zulfali,
Aliyeva Sadagat Talat**
MAIN AREAS OF APPLICATION OF THIOL-YNE REACTIONS (REVIEW) 49
- Sultanova Jamila Fakhrad**
AREAS OF APPLICATION OF AMIDE DERIVATIVES OF
SUCCINE ACID AND THEIR GROWTH REGULATORY PROPERTIES 65

TECHNICAL SCIENCES

- Bataev Dena Karim-Sultanovich, Bataeva Petiat Denaevna,
Bataeva Khava Marshanievna**
DOLOMITE LIME FOR PREPARATION OF REPAIR AND
RESTORATION COMPOSITION 76
- Bataev Dena Karim-Sultanovich, Bataeva Petiat Denaevna,
Bataev Adam Denaevich**
DOLOMITE LIME FOR PREPARATION OF REPAIR AND
RESTORATION COMPOSITION 82

BIOLOGICAL SCIENCES

- Bisultanova Zura Isanovna, Dzhambetova Petimat Makhmudovna,
Dzhamalova Aishat Zeudyevna**
GENETIC POLYMORPHISM OF THE SYSTEM OF
DETOXIFICATION OF XENOBIOTICS IN TYPE II
DIABETES MELLITUS 87
- Batkhiyev Aslanbek Magometovich**
BIODIVERSITY AND ENVIRONMENTAL SAFETY OF THE
CHECHEN REPUBLIC AS A BASIS FOR SUSTAINABLE
DEVELOPMENT 95

PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

**Umkhaeva Zargan Saipudinovna, Rusakov Vyacheslav Serafimovich,
Gubaidulina Tatiana Valiyevna, Karpenkov Alexei Yurievich,
Tereshina Irina Semenovna, Pankratov Nicolay Yurievich,
Aliev Islam Movldievich**
MÖSSBAUER EFFECT IN MULTICOMPONENT ALLOYS
OF THE SYSTEM $(\text{HO}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ **110**

**Dadashev Raikom Khasimkhanovich, Elimkhanov Jabarail Zaindievich,
Dzhambulatov Roman Sulambekovich, Khazbulatov Zelimkhan Lechievich**
FEATURES OF THE INFLUENCE OF THE THIRD COMPONENT ON
THE SURFACE TENSION OF BINARY MELTS **124**

EARTH SCIENCES

**Dotsenko Valery Vladimirovich, Stepanov Andrey Nikolaevich,
Bachaeva Tumisha Khamidovna**
GEOTECTONIC AND GEODYNAMIC FACTORS OF OIL AND
GAS MIGRATION **134**

Daukaev Arun Abalkhanovich
PROSPECTS FOR INCREASING THE RESOURCE BASE OF
HYDROCARBON RAW MATERIALS
THROUGH ADDITIONAL EXPLORATION OF FIELDS AND
SEARCHES FOR COMPLEXLY SCREENED
OIL AND GAS DEPOSITS IN THE CHECHEN REPUBLIC **144**

УДК 547.541.3, 547.542.7

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2024.16.1.001

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ТИАЗОЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© Алишанбейли Гюнай Вугар гызы (а), Бабаев Эльбей Расим оглу (b)

(а) Лаборатория «Защитные органические соединения» Института Химии Присадок Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, alishanbeyli_g@mail.ru, г. Баку

(b) Лаборатория «Защитные органические соединения» Института Химии Присадок Министерства Науки и Образования Азербайджана, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, elbeibabaev@yahoo.de, г. Баку

Аннотация. Тиазолы являются важными гетероциклическими соединениями и представляют собой пятичленные кольца, содержащие в своем составе два гетероатома, одними из которых является атом азота, а другим – атом серы. Эти соединения обладают высокой биологической активностью, а также широким спектром практического применения. В этой связи разработка новых эффективных методов синтеза производных тиазола и усовершенствование уже известных методов их получения является актуальной задачей современной органической химии. В этой работе рассмотрены основные методы получения тиазоловых производных.

Ключевые слова: тиазол, методы получения, гетероатомы, гетероциклические соединения, пятичленные циклы.

MAIN METHODS FOR SYNTHESIS OF THIAZOLES AND THEIR DERIVATIVES

© Alishanbeyli Gunay Vugar (a), Babayev Elbey Rasim (b)

(a) doctoral student of the laboratory "Protective organic compounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan,

alishanbeyli_g@mail.ru

(b) candidate of chemical sciences, senior researcher Laboratory "Protective Organic Compounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of

Azerbaijan, Baku, Azerbaijan, elbeibabaev@yahoo.de

Annotation. Thiazoles are important heterocyclic compounds and are five-membered rings containing two heteroatoms, one of which is a nitrogen atom, and the other is a sulfur atom. These compounds have high biological activity, as well as a wide range of practical applications. In this regard, the development of new effective methods for the synthesis of thiazole derivatives and the improvement of already known methods for their preparation is an urgent task of modern organic chemistry. This work discusses the main methods for preparing thiazole derivatives.

Key words: thiazole, preparation methods, heteroatoms, heterocyclic compounds, five-membered rings.

Тиазолсодержащие соединения широко встречаются в натуральных продуктах, а также в синтетических источниках. Многие соединения на основе тиазола обладают широким спектром биологической активности, и некоторые из них являются хорошо известными на рынке лекарствами. Также широко сообщалось об использовании производных тиазола в других областях, таких как производство органических материалов, косметики и органический синтез. Благодаря широкому спектру применения синтез тиазолсодержащих соединений вызвал большой интерес химиков, и в последнее время опубликовано множество исследований по синтезу тиазольного скелета [1]. Синтез производных тиазола привлек большое внимание химиков, и в последнее время опубликовано множество исследований по синтезу этих гетероциклов. Более того, было разработано множество новых методов синтеза соединений, производных тиазола. Несомненно, в литературе будет появляться все больше и больше подходов к доступу к тиазольному скелету. Почти наверняка будет изучено применение хорошо зарекомендовавших себя методов синтеза тиазолов для синтеза лекарств, органических материалов и натуральных продуктов. В этой работе мы рассмотрели наиболее основные достижения в области синтеза производных тиазола за последние десятилетия.

Так, в работе [2] обработка N,N-диформиламинометиларилкетонов пентасульфидом фосфора/триэтиламино в хлороформе дает непосредственно 5-арилтиазолы с хорошим выходом. Ядро 5-арил-1,3-тиазола было успешно функционализировано в положении 2 с образованием в течение двух стадий большого количества 5-арил-2-арилсульфонил-1,3-тиазолов параллельным образом (рис. 1).

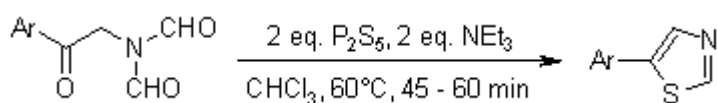


Рис. 1. Синтез 5-арил-2-арилсульфонил-1,3-тиазолов

В работе [3] разработана новая стратегия получения тиазолов посредством катализируемой медью реакции конденсации типа [3+1+1] из оксимов, ангидридов и тиоцианата калия (KSCN). Трансформация имеет хорошую толерантность к функциональным группам, и различные тиазолы образуются плавно с выходами от хороших до превосходных в мягких условиях реакции. Этот процесс включает катализируемое медью расщепление связей N-O/C-S, активацию виниловой связи sp^2 C-H и образование связей C-S/CN, которые находятся в окислительно-восстановительно-нейтральных условиях, а также простоту оформления (рис. 2).

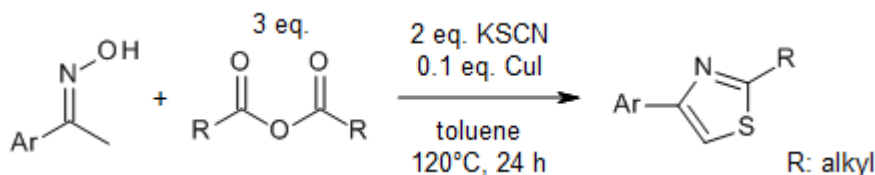


Рис. 2. Синтез тиазолов конденсацией оксимов, ангидридов и тиоцианата калия

Разработан новый и практический Cu-катализируемый аэробный окислительный синтез тиазолов [4]. Эта методика впервые позволила построить тиазол из простых альдегидов, аминов и элементарной серы посредством множественных процессов расщепления связи Csp³-H. В этом окислительном протоколе в качестве зеленого окислителя использовался молекулярный кислород. Область применения субстратов широка, включая толерантность к алифатическим аминам. Механистическое исследование может способствовать разработке новой реакции сульфирования/аннелирования с легкодоступным элементом серы (рис. 3).

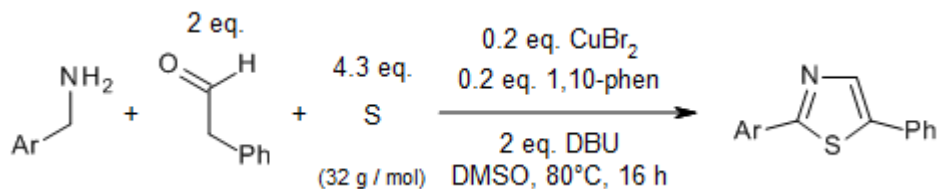


Рис. 3. Синтез тиазолов из альдегидов, аминов и элементарной серы

Установлено, что безлигандный Pd(OAc)₂ очень эффективно катализирует прямое арилирование производных тиазола при очень низкой концентрации катализатора [5]. При использовании активированных арилбромидов реакцию можно проводить с использованием всего лишь 0,1-0,001 мол.% катализатора. С такими подложками данная процедура экономически и экологически привлекательна. С другой стороны, в присутствии более сложных субстратов, таких как некоторые сильно дезактивированные или сильно перегруженные арилбромиды, в некоторых случаях были получены неутешительные результаты (рис. 4).

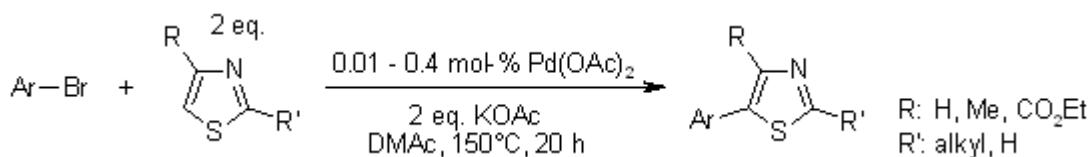


Рис. 4. Синтез тиазолов из арилбромидов в присутствии палладиевого катализатора.

Приведены условия катализируемого палладием прямого арилирования широкого круга гетероциклов арилбромидами [6]. В этих условиях используется стехиометрическое соотношение обоих партнеров сочетания, а также субстехиометрическое количество пи-валиновой кислоты, что приводит к значительно более быстрым реакциям. Также была проведена оценка влияния природы арилгалогенида (рис. 5).

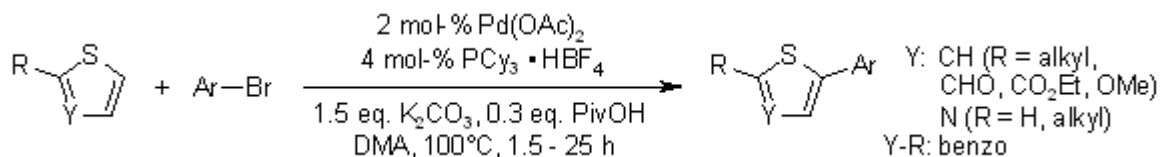


Рис. 5. Арилирование различных гетероциклов арилбромидами

Сообщается об эффективном синтезе 4,5-дизамещенных тиазолов путем индуцированной основаниями циклизации активных метиленизоцианидов, таких как тозилмети-

зоцианид, этилизоцианоацетат и арилметилизоцианиды, с метиларен- и гетаренкарбодитиоатами [7]. Этот синтез может стать новой химической реакцией клика, поскольку он прост, быстр и часто не требует стадий очистки. Кроме того, этот метод позволяет провести четкий и общий синтез новых 4,5-диарилтиазолов (рис. 6).

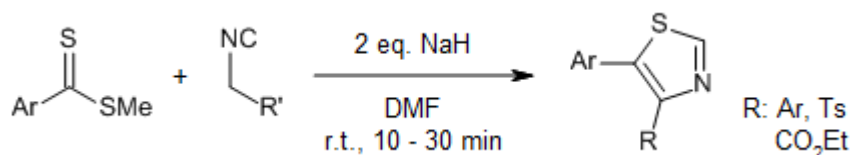


Рис. 6. Конденсация тозилметилизоцианидов с гетаренкарбодитиоатами

Представлена последовательная методика синтеза 2,5-дизамещенных тиазолов из концевых алкинов, сульфонилазидов и тионоэфиров [8]. Катализируемое медью (I) 1,3-диполярное циклоприсоединение концевых алкинов к сульфонилзидам дает 1-сульфонил-1,2,3-триазолы, которые затем реагируют с тионоэфирами в присутствии катализатора родия(II). Образующиеся 3-сульфонил-4-тиазолины впоследствии ароматизируются в соответствующие 2,5-дизамещенные тиазолы путем отщепления сульфонильной группы (рис. 7).

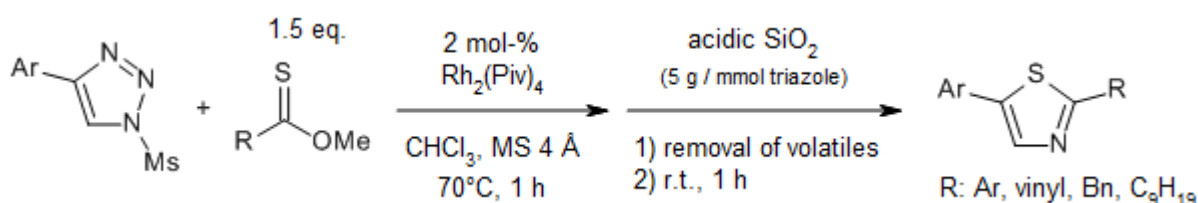


Рис. 7. Синтез тиазолов из концевых алкинов, сульфонилазидов и тионоэфиров

Серия тиазолов и селенотиазолов была синтезирована с помощью химии внедрения иллада, катализируемой Ir [9]. Этот процесс представляет собой функциональную группу, особенно толерантную к гетероциклическим заместителям. Это было применено для синтеза фанетизола, противовоспалительного препарата, и тиазолсодержащего фрагмента лекарства, который связывается с гидролазой пептидил-гРНК (Pth) в бактериях *Neisseria gonorrhoeae*.

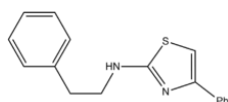


Рис. 8. Химическое строение фанетизола

Синтезирована небольшая серия соединений с окса (тиазольным каркасом) и структурным разнообразием как в положениях 2, так и в 5 [10]. Двойное ацилирование защищенного глицина дает промежуточные α -амидо- β -кетозиферы, которые, в свою очередь, могут быть дегидратированы с получением 1,3-оксазолов или подвергнуты реакции с реагентом Лавессона с получением 1,3-тиазолов. Эта процедура была разработана с учетом ее адаптации к фторсодержащим методам. Таким образом, когда в качестве исходного

материала используется защищенный глицин с фтористой меткой в сложноэфирной части, синтез может быть легко завершён без очистки промежуточных соединений с помощью колоночной хроматографии с выходами от хороших до превосходных, что даёт подходящие возможности для получения небольших библиотеки этих биологически активных соединений. Полученные окса(тиа)золы были протестированы на их антибактериальную активность, и некоторые из них были активны против *Staphylococcus aureus*.

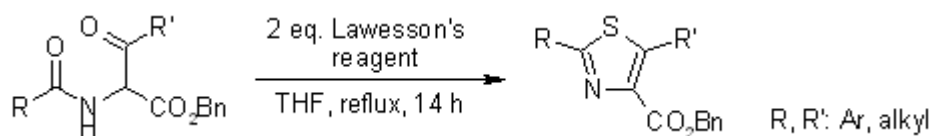


Рис. 9. Синтез производных тиазола ацилированием защищенного глицина

В работе [11] тиазолы и производные тиазолилпиразола были эффективно синтезированы в чистых реакционных условиях с отличными выходами. Конденсация 3-(2-бромацетил)-4-гидрокси-6-метил-2Н-пиран-2-она, тиосемикарбазида и различных карбонильных соединений дала соответствующие тиазол и тиазолилпиразол. производные с отличными выходами при использовании синтеза Ганча. Основным преимуществом этого метода является короткое время реакции, высокие выходы, простота обработки и экологически безопасный процесс. Структуры вновь синтезированных соединений установлены методами элементного анализа и спектральных данных.

Разработана трехкомпонентная стратегия синтеза тиазолов и изотиазолов с использованием енаминоэфиров, фтордибромамидов/эфиров и серы [12]. Тиазолы и изотиазолы образовывались за счет разрыва двух связей C-F наряду с образованием новых связей C-S, C-N и N-S. Эта стратегия обеспечивает высокую селективность синтеза тиазолов/изотиазолов, которые имеют жизненно важное применение при открытии и разработке лекарств.

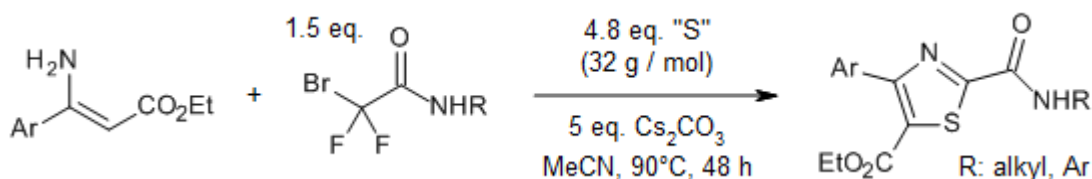


Рис. 10. Синтез тиазолов из енаминоэфиров, фтордибромамидов/эфиров и серы

В работе [13] показан синтез 2-алкоксизамещенных тиофенов, 1,3-тиазолов и соответствующих серосодержащих гетероциклов реакцией циклизации Лавессона.

Конденсация Ганча 2-бромацетофенонов с тиомочевинной или селеномочевинной позволяет провести простой, быстрый и экологически чистый синтез 2-аминотиазолов и 2-амино-1,3-селеназолов без растворителей без использования катализатора. Реакции завершаются в течение нескольких секунд, и после легкой обработки получают продукты с хорошими выходами [14].

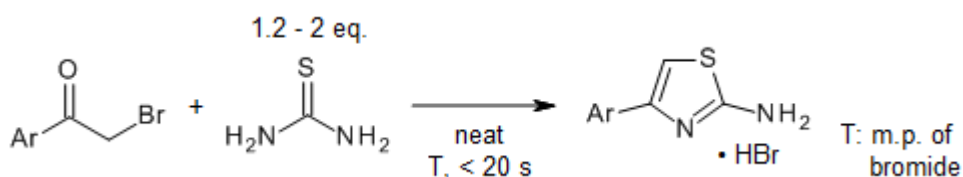


Рис. 11 Синтез тиазолов из 2-бромацетофенонов и тиомочевинной (конденсация по Ганчу).

Разработан эффективный и удобный метод синтеза производных тиазола одnoreакторной реакцией конденсации α -галокетона, тиомочевинной и замещенных пиразолонов в экологически чистых условиях без растворителей [15]. Строение синтезированных соединений установлено на основе спектроскопических исследований. Основными преимуществами этого протокола являются высокий выход продукта, простота оформления и короткое время реакции.

Разработано высокоселективное конструирование 4-замещенных 2-аминотиазолов и 4-замещенных 5-тиоциано-2-аминотиазолов соответственно, катализируемое ацетатом палладия(II) и промотируемое бромидом железа(III) из винилазидов и тиоцианата калия [16]. Использование легкодоступных исходных материалов, высокая селективность, а также мягкие условия реакции делают этот практический метод особенно привлекательным.

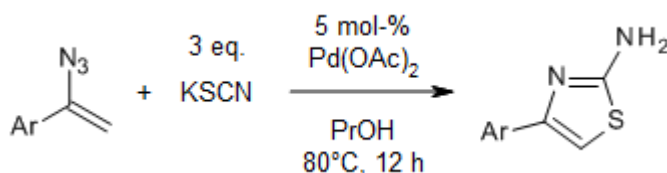


Рис. 12. Синтез производных тиазолов из винилазидов и тиоцианата калия

На основе 5-арилден-2-имино-3-(4-арилтиазол-2-ил)тиазолидин-4-онов синтезирован ряд гибридов пиразоло[3,4,d]тиазолов - 5-арилден-2-имино-3-(4-арилтиазол-2-ил)тиазолидин-4-оны, полученных из 2-амино-4-арилтиазолов и 2-хлорацетамида-4-арилтиазолов путем образования 2-имино-3-(4-замещенные-арилтиазол-2-ил)тиазолидин-4-онов с использованием замещенных альдегидов [17]. Производное 5-акрилдена при циклизации с фенилгидразином дает производные пиразоло[3,4,d]тиазола. Полученные производные пиразоло[3,4,d]тиазола были изучены как ингибиторы NNRT против ВИЧ-1. Было обнаружено, что эти соединения могут обладать мощной ингибирующей активностью в отношении RT.

Разработана новая стратегия получения 2-аминотиазолов посредством катализируемого медью сочетания ацетатов оксима с изотиоцианатами [18]. Различные 4-замещенные и 4,5-дизамещенные 2-аминотиазолы плавно образуются в мягких условиях реакции. Этот процесс включал катализируемый медью разрыв связей N-O, активацию виниловых связей sp^2 C-H и образование связей C-S/C-N. Примечательно, что ацетаты оксимов использовались не только в качестве субстрата, но и в качестве одиночного окислителя.

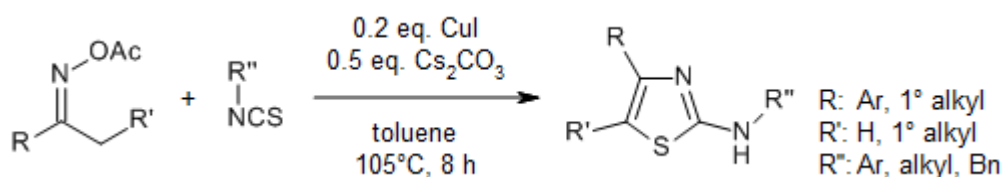


Рис. 13. Синтез тиазолов сочетанием ацетатов оксима с изотиоцианатами

Отмечается [19], что тиазольное кольцо представляет собой важное пятичленное ароматическое гетероциклическое соединение, а его производные обладают различной биологической активностью и широко используются в медицине. Разработан синтез производных 2,5-диарилтиазола методами ацилирования, тиолирования, циклизации и реакции Хека с использованием в качестве сырья недорогой и легкодоступной замещенной бензойной кислоты. Ключевым моментом было оптимизировать условия реакции Хека и изучить возможный механизм реакции. Метод отличается мягкими условиями реакции, простотой проведения и хорошей субстратной универсальностью, что обеспечивает новое направление синтеза 2,5-диарилзамещенных тиазолов (рис. 14).

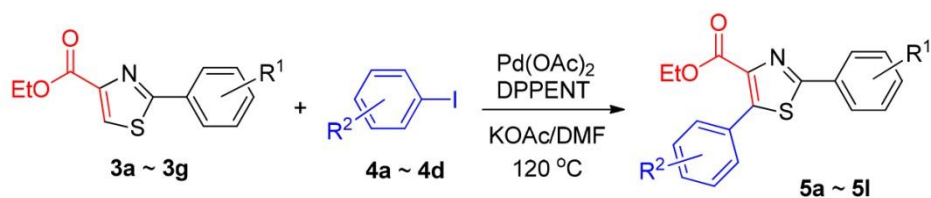


Рис. 14. Синтез 2,5-диарилзамещенных тиазолов

Полизамещенные 2-аминотиазолы синтезированы одnoreакторной трехкомпонентной реакцией α -нитроэпоксидов, тиоцианата калия и первичных аминов без необходимости использования каких-либо добавок [20]. Эта реакция протекает гладко, высокоэффективно и экологически безопасно с выходами от хороших до отличных. Также предлагается возможный механизм реакции (рис. 15).

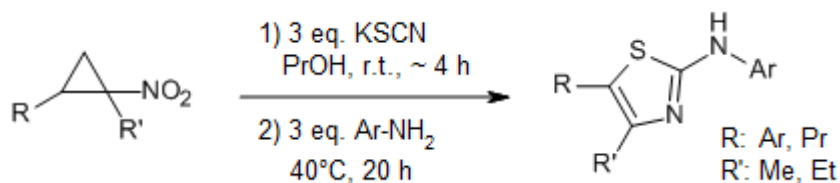


Рис. 15. Синтез тиазолов одnoreакторной реакцией α -нитроэпоксидов, тиоцианата калия и первичных аминов

Представлены методы синтеза тиазолов, проявляющих фотофизические свойства [21]. Объем и ограничения хорошо известных путей, используемых для построения этого гетероциклического ядра, а также введение функциональных групп, заместителей и линейных линкеров для настройки флуоресценции описано в работе. Связь между структурой и фотофизическими свойствами, а также применение в качестве фотопереключателей также обсуждаются авторами статьи.

Был разработан простой и эффективный протокол превращения стирола в 4-арил-2-аминотиазолы с использованием легкодоступных исходных материалов [22]. Трибромизоциануровую кислоту успешно использовали для ко-бромирования и окисления стиролов с получением фенацилбромидов, которые в присутствии тиомочевины давали соответствующие 4-арил-2-аминотиазолы с выходом 48-70%. Метод включает три реакции в одном процессе: тандемную (образование фенацилбромидов из стирола) с последующей телескопической реакцией (превращение в тиазол).

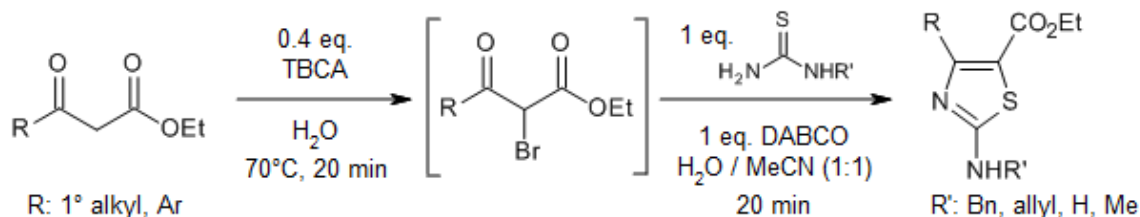


Рис. 16. Синтез 4-арил-2-аминотиазолов из фенацилбромидов и тиомочевины

2-Арилзамещенные тиазолы были получены окислительным внедрением цинка в 2-бромтиазол с последующим катализируемым палладием (0) кросс-сочетанием Негиши в однореакторном методе [23]. 5-Арилзамещенные тиазолы были получены региоселективным С-5-литированием 2-(триметилсилил)тиазола с последующим трансметаллированием хлоридом цинка и катализируемой палладием (0) кросс-сочетанием Негиши в однореакторном методе. Синтетические последовательности были объединены с получением 2,5-диарилзамещенных тиазолов путем ступенчатого арирования С-2 и С-5 замещенных и наоборот.

Разработан новый синтез 2-аминотиазолов и 5Н-тиазоло[3,2-а]пиримидин-5-онов как реакция домино-алкилирования-циклизации пропаргилбромидов с тиомочевинной и тиопиримидинонами соответственно [24]. Реакции домино проводились при микроволновом облучении, что приводило к получению желаемых соединений за несколько минут и с высокими выходами (рис. 17).

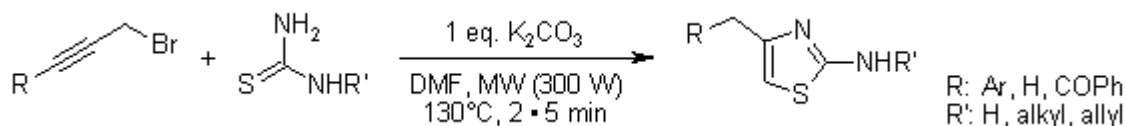


Рис. 17. Синтез 2-аминотиазолов из пропаргилбромидов, тиомочевины и тиопиримидинонов

Реакция 2-[1-(нафталин-2-ил)этилиден]гидразинкарботиоамида с гидразоноилгалогенидами привела к появлению новых производных тиазола, а реакция с соединениями, содержащими активированную двойную связь, такими как этоксиметиленмалонитрил и бензилиденмалонитрил, дала соответствующие производные пиримидина [25]. 4-тиазолидин-4-он был получен взаимодействием гидразинкарботиоамида с этилбромацетатом. Последующая конденсация тиазолидинона с ароматическими альдегидами привела к соответствующим производным арилена. Обработка гидразинкарботиоамида диметилацетилендикарбоксилатом привела к образованию (метоксикарбонилмети-

лиден)тиазолинона. Реакция гидразинкарботиоамида с 2-хлор-1,3-дикарбонильными соединениями привела к соответствующим производным тиазола. Строение вновь синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа и спектральными данными.

2-Амино-4-алкил- и 2-амино-4-арилтиазол-5-карбоксилаты и их селеназольные аналоги синтезированы путем α -галогенирования β -кетозэфиров N-бромсукцинимидом с последующей циклизацией тиомочевинной или селеномочевинной соответственно. в присутствии β -циклодекстрина в воде при 50°C [26].

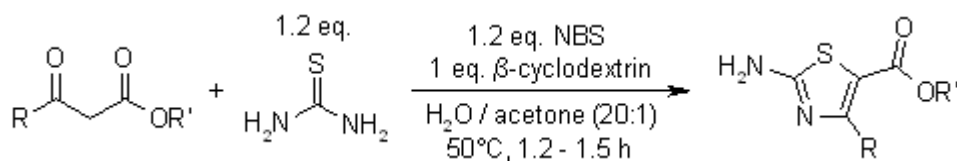


Рис. 18. Синтез тиазолов α -галогенирования β -кетозэфиров N-бромсукцинимидом с последующей циклизацией тиомочевинной

Имидазо [2,1-b]тиазолы с отличными выходами получают по реакции присоединения тиогидантоина к этилбромпирувату [27]. Эти имидазо[2,1-b]тиазолы в присутствии *n*-ТСК при кипячении с обратным холодильником в течение 2,5 часов приводят к образованию имидазо[2,1-b]тиазол-3-карбоксилатов в реакциях элиминирования.

Тиазолы с хорошими выходами получены реакцией 1Н-1-(1'-алкинил)-5-метил-1,2,3-бензиодоксатиол-3,3-диоксидов с тиоамидами [28]. Побочный продукт, 2-иод-5-метилбензолсульфонат калия, количественно извлекали простой фильтрацией реакционной смеси и регенерировали до 1Н-1-(1'-алкинил)-5-метил-1,2,3- бензиодоксатиол-3,3-диоксиды для повторного использования (рис. 19).

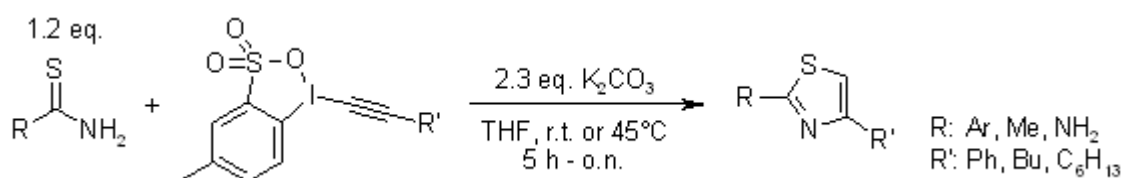


Рис. 19. Синтез тиазолов конденсацией 1Н-1-(1'-алкинил)-5-метил-1,2,3-бензиодоксатиол-3,3-диоксидов с тиоамидами

В статье [29] описан синтез некоторых новых сульфаниламидов, обладающих биологически активными тиазолами, имидазо[1,2-а]пиридином, имидазо[2,1-с][1,2,4]триазол, имидазо[2,1-b]тиазол, никотинитрил, 1,3,4-тиадиазин, хиноксалин и 1,4-тиазиновым фрагментом, начиная с 1-(4-(пирролидин-1-илсульфонил)фенил)этанона. Строение синтезированных соединений подтверждено данными элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C и МС-спектральных данных. Все соединения были протестированы *in vitro* на клеточной линии гепатоцеллюлярной карциномы печени человека (HepG2). Соединения со значениями индекса селективности (ИС) 33,21, 30,49, 19,43, 14,82, 10,29, 7,3, 6,87, 6,15 и 4,62 соответственно проявили лучшую активность, чем метотрексат (МТХ) в качестве препарата сравнения со значением ИС 4,14. Молекулярная операционная среда (МОЕ) провела виртуальный скрининг с использованием исследований молекулярного докинга синтези-

рованных соединений. Результаты показали, что некоторые синтезированные соединения являются подходящими ингибиторами фермента дигидрофолатредуктазы (DHFR) (ID PDB: 4DFR) с дальнейшей модификацией.

Сообщается о циклизации тозилметилизотиоцианида α -оксодитиоэфирами в присутствии КОН для синтеза 4-метилтио-5-ацилтиазолов [30]. Аналогичным образом этилизотиоцианоацетат подвергался циклизации с α -оксодитиоэфирами с образованием 4-этоксикарбонил-5-ацилтиазолов в присутствии DBU/EtOH. Предложены механизмы образования тиазолов. Эти тиазолы также можно получить реакцией Такеды, в которой тиазол-4,5-ангидрид ацилируют ароматическими соединениями с последующей этерификацией; однако этот подход требует двух стадий и страдает от образования региоизомерной смеси продуктов.

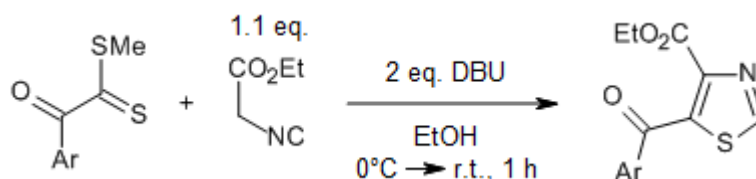


Рис. 20. Синтез производных тиазолов циклизацией тозилметилизотиоцианида α -оксодитиоэфирами в присутствии КОН

Таким образом, в этой работе нами рассмотрены наиболее основные методы получения тиазолов и их функционально-замещенных производных.

В наших исследованиях [31-33] также был осуществлен синтез производных тиазолов и показаны основные области их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Duc D.X., Chung N. Recent Development in the Synthesis of Thiazoles / Duc D.X., Chung N. // *Curr. Org. Synthesis*. - 2022. - Vol. 19. - No 6. - Pp. 702-730
2. Sheldrake P., Matteucci M., McDonald E. Facile Generation of a Library of 5-Aryl-2-arylsulfonyl-1,3-thiazoles / Sheldrake P., Matteucci M., McDonald E. // *Synlett*. - 2006. - No 3. - Pp. 460-462
3. Tang X., Yang J., Zhongzhi Z. Access to Thiazole via Copper-Catalyzed [3+1+1]-Type Condensation Reaction under Redox-Neutral Conditions / Tang X., Yang J., Zhongzhi Z. // *J. Org. Chem.* - 2016. - Vol. 81. - No 22. - Pp. 11461-11466
4. Wang X., Qiu X., Jiakiang W. Cu-Catalyzed Aerobic Oxidative Sulfuration/Annulation Approach to Thiazoles via Multiple Csp³-H Bond Cleavage / Wang X., Qiu X., Jiakiang W. // *Org. Lett.* - 2018. - Vol. 20. - No 9. - Pp. 2632-2636
5. Roger J., Pozqan F., Doucet H. Ligand-free palladium-catalyzed direct arylation of thiazoles at low catalyst loadings / Roger J., Pozqan F., Doucet H. // *J. Org. Chem.* - 2009. - Vol. 74. - No 3. - Pp. 1179-1186
6. Liegault B., Lapointe D., Caron L. Establishment of broadly applicable reaction conditions for the palladium-catalyzed direct arylation of heteroatom-containing aromatic compounds / Liegault B., Lapointe D., Caron L. // *J. Org. Chem.* - 2009. - Vol. 74. - No 5. - Pp. 1826-1834
7. Lingaraju G., Swaroop T., Vinayaka A. An Easy Access to 4,5-Disubstituted Thiazoles via Base-Induced Click Reaction of Active Methylene Isocyanides with Methyl Dithiocarbox-

yates / Lingaraju G., Swaroop T., Vinayaka A. // *Synthesis*. - 2012. - Vol. 44. - No 9. - Pp. 1373-1379

8. Miura T., Funakoshi Y., Fujimoto Y. Facile Synthesis of 2,5-Disubstituted Thiazoles from Terminal Alkynes, Sulfonyl Azides, and Thionoesters / Miura T., Funakoshi Y., Fujimoto Y. // *Org. Lett.* - 2016. - Vol. 17. - No 10. - Pp. 2454-2457

9. Hassell-Hart S., Speranzini E., Srikwanjai S. Synthesis of a Thiazole Library via an Iridium-Catalyzed Sulfur Ylide Insertion Reaction / Hassell-Hart S., Speranzini E., Srikwanjai S. // *Org. Lett.* - 2022. - Vol. 24. - No 43. - Pp. 7024-7927

10. Sanz-Cervera J., Blasco R., Piera J. Solution versus Fluorous versus Solid-Phase Synthesis of 2,5-Disubstituted 1,3-Azoles. Preliminary Antibacterial Activity Studies / Sanz-Cervera J., Blasco R., Piera J. // *J. Org. Chem.* - 2009. - Vol. 74. - No 23. - Pp. 8988-8996

11. Penta S., Vedula R. A facile one-pot synthesis of thiazoles and thiazolyl-pyrazole derivatives via multicomponent approach / Penta S., Vedula R. // *Organic Communications*. - 2012. - Vol. 5. No 3. - Pp. 143-149

12. Xingxing M., Xiaoxia Y., Huang H. Synthesis of Thiazoles and Isothiazoles via Three-Component Reaction of Enaminoesters, Sulfur, and Bromodifluoroacetamides/Esters / Xingxing M., Xiaoxia Y., Huang H. // *Org. Lett.* - 2020. - Vol. 22. - No 14. - Pp. 5284-5288

13. Kiryanov A.A., Sampson P., Seed A.J. Synthesis of 2-alkoxy-substituted thiophenes, 1,3-thiazoles, and related S-heterocycles via Lawesson's reagent-mediated cyclization under microwave irradiation: applications for liquid crystal synthesis / Kiryanov A.A., Sampson P., Seed A.J. // *J. Org. Chem.* - 2001. - Vol. 66. - No 23. - Pp. 7925-7929

14. Facchimenti V., Avellar M., Nery A.C., Gomes C. An Eco-friendly, Hantzsch-Based, Solvent-Free Approach to 2-Aminothiazoles and 2-Aminoselenazoles / Facchimenti V., Avellar M., Nery A.C., Gomes C. // *Synthesis*. - 2016. - Vol. 48. - Pp. 437-440

15. Dawane Bh., Konda Sh. A versatile multivomponent one-pot synthesis of thiazole derivatives under solvent free conditions – designed by pass showed antiviral activity as predicted / Dawane Bh., Konda Sh. // *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. - 2010. - Vol. 3. - No 2. - Pp. 96-98

16. Chen B., Shanshan G., Guo X., Zhang G. Selective Access to 4-Substituted 2-Aminothiazoles and 4-Substituted 5-Thiocyano-2-aminothiazoles from Vinyl Azides and Potassium Thiocyanate Switched by Palladium and Iron Catalysts / Chen B., Shanshan G., Guo X., Zhang G. // *Org. Lett.* - 2015. - Vol. 17. - No 19. - Pp. 4698-4701

17. Kasralikar H.M., Jadhavar S.C., Goswami S.V. Design, synthesis and molecular docking of pyrazolo [3,4d] thiazole hybrids as potential anti-HIV-1 NNRT inhibitors / Kasralikar H.M., Jadhavar S.C., Goswami S.V. // *Bioorg. Chem.* - 2019. - Vol. 86. - No 5. - Pp. 437-444

18. Tang X., Zhongshi Zh., Chaorong Q. Copper-Catalyzed Coupling of Oxime Acetates with Isothiocyanates: A Strategy for 2-Aminothiazoles / Tang X., Zhongshi Zh., Chaorong Q. // *Org. Lett.* - 2016. - Vol. 18. - No 2. - Pp. 180-183

19. Hongyun Z., Zhang J., Hong W. New Method for the Synthesis of 2,5-Diaryl Substituted Thiazoles / Hongyun Z., Zhang J., Hong W. // *Chinese Journal of Organic Chemistry*. - 2020. - Vol. 40. - No 8. - Pp. 2535-2542

20. Zhu Y., Chen W., Donghong Zh., Zhang G. One-Pot Three-Component Strategy for Polysubstituted 2-Aminothiazoles via Ring Opening of α -Nitro Epoxides / Zhu Y., Chen W., Donghong Zh., Zhang G. // *Synthesis*. - 2019. - Vol. 51. - Pp. 2023-2029

21. Belskaya N., Zhijin K., Kostovak I. Thiazole cores as organic fluorophore units – synthesis and fluorescence / Belskaya N., Zhijin K., Kostovak I. // *Papres of Ural Federal University*. - 2019. – No 1. - Pp. 1-27

22. de Andrade V., Mattos M. One-pot synthesis of 4-aryl-2-aminothiazoles from styrenes and thioureas promoted by tribromoisocyanuric acid / de Andrade V., Mattos M. // *Tetrahedron Letters*. - 2020. - Vol. 61. - No 30. - Pp. 152-164

23. Jensen J., Skjaerbaek N., Vedse P. Preparation of 2- and 5-Aryl Substituted Thiazoles via Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling / Jensen J., Skjaerbaek N., Vedse P. // *Synthesis*. - 2001. - Vol. 1. - No 1. - Pp. 128-134

24. Castagnolo D., Pagano M., Bernardini M., Botta M. Domino Alkylation-Cyclization Reaction of Propargyl Bromides with Thioureas/Thiopyrimidinones: A New Facile Synthesis of 2-Aminothiazoles and 5H-Thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ones / Castagnolo D., Pagano M., Bernardini M., Botta M. // *Synlett*. - 2009. - Vol. 13. - Pp. 2093-2096

25. Gornha S., Badrew M. A Convenient Synthesis of Some New Thiazole and Pyrimidine Derivatives Incorporating a Naphthalene Moiety / Gornha S., Badrew M. // *Journal of Chemical research*. - 2013. - Vol. 37. - No 2. - Pp. 86-90

26. Narender M., Reddy M.S., Kumar V.P., Srinivas B. Aqueous-Phase One-Pot Synthesis of 2-Aminothiazole- or 2-Aminoselenazole-5-carboxylates from β -Keto Esters, Thiourea or Selenourea, and *N*-Bromo-succinimide under Supramolecular Catalysis / Narender M., Reddy M.S., Kumar V.P., Srinivas B. // *Synthesis*. - 2007. - No 8. - Pp. 3469-3472

27. Zarei N., Ghanbari M., Jamali M., Kiamarsi M. Synthesis of imidazo[2,1-b]thiazole-3-carboxylate through the reaction of thiohydantoin and ethylbromopyruvate / Zarei N., Ghanbari M., Jamali M., Kiamarsi M. // *International Journal of Heterocyclic Chemistry*. - 2019. - Vol. 1. - No 4. - Pp. 11-14

28. Ishiwata Y., Togo H. Facile Preparation of Thiazoles from 1*H*-1-(1'-Alkynyl)-5-methyl-1,2,3-benziodoxathiole 3,3-Dioxide with Thioamides / Ishiwata Y., Togo H. // *Synlett*. - 2008. - No 2. - Pp. 2637-2641

29. Bashandy M.S. 1-(4-(Pyrrolidin-1-ylsulfonyl)phenyl) ethanone in Heterocyclic Synthesis: Synthesis, Molecular Docking and Anti-Human Liver Cancer Evaluation of Novel Sulfonamides Incorporating Thiazole, Imidazo[1,2-a]pyridine, Imidazo[2,1-c] [1,2,4]triazole, Imidazo[2,1-b]thiazole, 1,3,4-Thiadiazine and 1,4-Thiazine Moieties / Bashandy M.S. // *International Journal of Organic Chemistry*. - 2015. - Vol. 5. - No 3. - Pp. 166-190

30. Kiran K., Swaroop T.R., Rajeev N., Anil S. Cyclization of Active Methylene Isocyanides with α -Oxodithioesters Induced by Base: An Expedient Synthesis of 4-Methylthio/Ethoxycarbonyl-5-acylthiazoles / Kiran K., Swaroop T.R., Rajeev N., Anil S. // *Synthesis*. - 2020. - Vol. 52. - No 9. - Pp. 111-118

31. Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. Биологически активные свойства тиазолов / Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. // *Вестник Башкирского Государственного Медицинского Университета*. - 2023. - № 6. - Сс. 6-12

32. Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. Азотсодержащие гетероциклы в качестве ингибиторов коррозии / Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. // *Вестник КНИИ РАН*. - 2023. - № 3. - Сс. 10-19

33. Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. Бицидные добавки на основе некоторых S, N-содержащих ароматических соединений / Алишанбейли Г.В., Бабаев Э.Р. // Башкирский химический журнал. – 2023. – № 3. – Сс 5-11

REFERENCES

1. Duc D.X., Chung N. Recent Development in the Synthesis of Thiazoles / Duc D.X., Chung N. // *Curr. Org. Synthesis*. - 2022. - Vol. 19. - No 6. - Pp. 702-730
2. Sheldrake P., Matteucci M., McDonald E. Facile Generation of a Library of 5-Aryl-2-arylsulfonyl-1,3-thiazoles / Sheldrake P., Matteucci M., McDonald E. // *Synlett*. - 2006. - No 3. - Pp. 460-462
3. Tang X., Yang J., Zhongzhi Z. Access to Thiazole via Copper-Catalyzed [3+1+1]-Type Condensation Reaction under Redox-Neutral Conditions / Tang X., Yang J., Zhongzhi Z. // *J. Org. Chem*. - 2016. - Vol. 81. - No 22. - Pp. 11461-11466
4. Wang X., Qiu X., Jiakiang W. Cu-Catalyzed Aerobic Oxidative Sulfuration/Annulation Approach to Thiazoles via Multiple Csp³-H Bond Cleavage / Wang X., Qiu X., Jiakiang W. // *Org. Lett*. - 2018. - Vol. 20. - No 9. - Pp. 2632-2636
5. Roger J., Pozqan F., Doucet H. Ligand-free palladium-catalyzed direct arylation of thiazoles at low catalyst loadings / Roger J., Pozqan F., Doucet H. // *J. Org. Chem*. - 2009. - Vol. 74. - No 3. - Pp. 1179-1186
6. Liegault B., Lapointe D., Caron L. Establishment of broadly applicable reaction conditions for the palladium-catalyzed direct arylation of heteroatom-containing aromatic compounds / Liegault B., Lapointe D., Caron L. // *J. Org. Chem*. - 2009. - Vol. 74. - No 5. - Pp. 1826-1834
7. Lingaraju G., Swaroop T., Vinayaka A. An Easy Access to 4,5-Disubstituted Thiazoles via Base-Induced Click Reaction of Active Methylene Isocyanides with Methyl Dithiocarbonylates / Lingaraju G., Swaroop T., Vinayaka A. // *Synthesis*. - 2012. - Vol. 44. - No 9. - Pp. 1373-1379
8. Miura T., Funakoshi Y., Fujimoto Y. Facile Synthesis of 2,5-Disubstituted Thiazoles from Terminal Alkynes, Sulfonyl Azides, and Thionoesters / Miura T., Funakoshi Y., Fujimoto Y. // *Org. Lett*. - 2016. - Vol. 17. - No 10. - Pp. 2454-2457
9. Hassell-Hart S., Speranzini E., Srikwanjai S. Synthesis of a Thiazole Library via an Iridium-Catalyzed Sulfur Ylide Insertion Reaction / Hassell-Hart S., Speranzini E., Srikwanjai S. // *Org. Lett*. - 2022. - Vol. 24. - No 43. - Pp. 7024-7927
10. Sanz-Cervera J., Blasco R., Piera J. Solution versus Fluorous versus Solid-Phase Synthesis of 2,5-Disubstituted 1,3-Azoles. Preliminary Antibacterial Activity Studies / Sanz-Cervera J., Blasco R., Piera J. // *J. Org. Chem*. - 2009. - Vol. 74. - No 23. - Pp. 8988-8996
11. Penta S., Vedula R. A facile one-pot synthesis of thiazoles and thiazolyl-pyrazole derivatives via multicomponent approach / Penta S., Vedula R. // *Organic Communications*. - 2012. - Vol. 5. No 3. - Pp. 143-149
12. Xingxing M., Xiaoxia Y., Huang H. Synthesis of Thiazoles and Isothiazoles via Three-Component Reaction of Enaminoesters, Sulfur, and Bromodifluoroacetamides/Esters / Xingxing M., Xiaoxia Y., Huang H. // *Org. Lett*. - 2020. - Vol. 22. - No 14. - Pp. 5284-5288
13. Kiryanov A.A., Sampson P., Seed A.J. Synthesis of 2-alkoxy-substituted thiophenes, 1,3-thiazoles, and related S-heterocycles via Lawesson's reagent-mediated cyclization under mi-

crowave irradiation: applications for liquid crystal synthesis / Kiryanov A.A., Sampson P., Seed A.J. // *J. Org. Chem.* - 2001. - Vol. 66. - No 23. - Pp. 7925-7929

14.Facchimenti V., Avellar M., Nery A.C., Gomes C. An Eco-friendly, Hantzsch-Based, Solvent-Free Approach to 2-Aminothiazoles and 2-Aminoselenazoles / Facchimenti V., Avellar M., Nery A.C., Gomes C. // *Synthesis.* - 2016. - Vol. 48. - Pp. 437-440

15.Dawane Bh., Konda Sh. A versatile multivomponent one-pot synthesis of thiazole derivatives under solvent free conditions – designed by pass showed antiviral activity as predicted / Dawane Bh., Konda Sh. // *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research.* - 2010. - Vol. 3. - No 2. - Pp. 96-98

16.Chen B., Shanshan G., Guo X., Zhang G. Selective Access to 4-Substituted 2-Aminothiazoles and 4-Substituted 5-Thiocyano-2-aminothiazoles from Vinyl Azides and Potassium Thiocyanate Switched by Palladium and Iron Catalysts / Chen B., Shanshan G., Guo X., Zhang G. // *Org. Lett.* - 2015. - Vol. 17. - No 19. - Pp. 4698-4701

17.Kasralikar H.M., Jadhavar S.C., Goswami S.V. Design, synthesis and molecular docking of pyrazolo [3,4d] thiazole hybrids as potential anti-HIV-1 NNRT inhibitors / Kasralikar H.M., Jadhavar S.C., Goswami S.V. // *Bioorg. Chem.* - 2019. - Vol. 86. - No 5. - Pp. 437-444

18.Tang X., Zhongshi Zh., Chaorong Q. Copper-Catalyzed Coupling of Oxime Acetates with Isothiocyanates: A Strategy for 2-Aminothiazoles / Tang X., Zhongshi Zh., Chaorong Q. // *Org. Lett.* - 2016. - Vol. 18. - No 2. - Pp. 180-183

19.Hongyun Z., Zhang J., Hong W. New Method for the Synthesis of 2,5-Diaryl Substituted Thiazoles / Hongyun Z., Zhang J., Hong W. // *Chinese Journal of Organic Chemistry.* - 2020. - Vol. 40. - No 8. - Pp. 2535-2542

20.Zhu Y., Chen W., Donghong Zh., Zhang G. One-Pot Three-Component Strategy for Polysubstituted 2-Aminothiazoles via Ring Opening of α -Nitro Epoxides / Zhu Y., Chen W., Donghong Zh., Zhang G. // *Synthesis.* - 2019. - Vol. 51. - Pp. 2023-2029

21.Belskaya N., Zhijin K., Kostovak I. Thiazole cores as organic fluorophore units – synthesis and fluorescence / Belskaya N., Zhijin K., Kostovak I. // *Papres of Ural Federal University.* - 2019. – No 1. - Pp. 1-27

22.de Andrade V., Mattos M. One-pot synthesis of 4-aryl-2-aminothiazoles from styrenes and thioureas promoted by tribromoisocyanuric acid / de Andrade V., Mattos M. // *Tetrahedron Letters.* - 2020. - Vol. 61. - No 30. - Pp. 152-164

23.Jensen J., Skjaerbaek N., Vedse P. Preparation of 2- and 5Aryl Substituted Thiazoles via Palladium-Catalyzed Negishi Cross-Coupling / Jensen J., Skjaerbaek N., Vedse P. // *Synthesis.* - 2001. - Vol. 1. - No 1. - Pp. 128-134

24.Castagnolo D., Pagano M., Bernardini M., Botta M. Domino Alkylation-Cyclization Reaction of Propargyl Bromides with Thioureas/Thiopyrimidinones: A New Facile Synthesis of 2-Aminothiazoles and 5H-Thiazolo[3,2-a]pyrimidin-5-ones / Castagnolo D., Pagano M., Bernardini M., Botta M. // *Synlett.* - 2009. - Vol. 13. - Pp. 2093-2096

25.Gornha S., Badrew M. A Convenient Synthesis of Some New Thiazole and Pyrimidine Derivatives Incorporating a Naphthalene Moiety / Gornha S., Badrew M. // *Journal of Chemical research.* - 2013. - Vol. 37. - No 2. - Pp. 86-90

26.Narender M., Reddy M.S., Kumar V.P., Srinivas B. Aqueous-Phase One-Pot Synthesis of 2-Aminothiazole- or 2-Aminoselenazole-5-carboxylates from β -Keto Esters, Thiourea or

Selenourea, and *N*-Bromo-succinimide under Supramolecular Catalysis / Narender M., Reddy M.S., Kumar V.P., Srinivas B. // *Synthesis*. - 2007. - No 8. - Pp. 3469-3472

27.Zarei N., Ghanbari M., Jamali M., Kiamarsi M. Synthesis of imidazo[2,1-b]thiazole-3-carboxylate through the reaction of thiohydantoin and ethylbromopyruvate / Zarei N., Ghanbari M., Jamali M., Kiamarsi M. // *International Journal of Heterocyclic Chemistry*. - 2019. - Vol. 1. - No 4. - Pp. 11-14

28.Ishiwata Y., Togo H. Facile Preparation of Thiazoles from 1*H*-1-(1'-Alkynyl)-5-methyl-1,2,3-benziodoxathiole 3,3-Dioxide with Thioamides / Ishiwata Y., Togo H. // *Synlett*. - 2008. - No 2. - Pp. 2637-2641

29.Bashandy M.S. 1-(4-(Pyrrolidin-1-ylsulfonyl)phenyl) ethanone in Heterocyclic Synthesis: Synthesis, Molecular Docking and Anti-Human Liver Cancer Evaluation of Novel Sulfonamides Incorporating Thiazole, Imidazo[1,2-*a*]pyridine, Imidazo[2,1-*c*] [1,2,4]triazole, Imidazo[2,1-*b*]thiazole, 1,3,4-Thiadiazine and 1,4-Thiazine Moieties / Bashandy M.S. // *International Journal of Organic Chemistry*. - 2015. - Vol. 5. - No 3. - Pp. 166-190

30.Kiran K., Swaroop T.R., Rajeev N., Anil S. Cyclization of Active Methylene Isocyanides with α -Oxodithioesters Induced by Base: An Expedient Synthesis of 4-Methylthio/Ethoxycarbonyl-5-acylthiazoles / Kiran K., Swaroop T.R., Rajeev N., Anil S. // *Synthesis*. - 2020. - Vol. 52. - No 9. - Pp. 111-118

31.Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. Biologically active properties of thiazoles / Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. // *Bulletin of the Bashkir State Medical University*. - 2023. - No. 6. - Pp. 6-12

32Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. Nitrogen-containing heterocycles as corrosion inhibitors / Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. // *Bulletin of the KNII RAS*. - 2023. - No. 3. - Pp. 10-19

33.Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. Biocidal additives based on some S, N-containing aromatic compounds / Alishanbeyli G.V., Babayev E.R. // *Bashkir chemical journal*. - 2023. - No. 3. - Pp 5-11

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА

© Джафарова Нахида Али гызы (а)

(а) Кафедра «Химия и технология неорганических веществ» Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности, старший преподаватель, кандидат химических наук, jafarova-naxida@rambler.ru, Баку

Аннотация. Цинк и его соединения находят весьма широкое применение в различных областях производства, в частности при получении металлов, в электролитических ячейках и аккумуляторах, в полиграфической промышленности, медицине и др. Учитывая высокое значение цинка для производственных нужд, необходима разработка новых эффективных методов качественного и количественного определения цинка в аналитической химии. В этой работе нами рассмотрены наиболее основные используемые методы для определения цинка и его производных в аналитике.

Ключевые слова: спектрофотометрический анализ, цинк, молярный коэффициент поглощения, чувствительность по Сэнделлу, мешающие ионы, аналитические реагенты

APPLICATION OF THE SPECTROPHOTOMETRY METHOD FOR DETERMINATION OF ZINC

© Jafarova Nahida Ali (a)

(a) candidate of chemical sciences, senior lecturer at the Department of Chemistry and, Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, jafarova-naxida@rambler.ru

Annotation. Zinc and its compounds are widely used in various fields of production, in particular in the production of metals, in electrolytic cells and batteries, in the printing industry, medicine, etc. Given the high importance of zinc for industrial needs, it is necessary to develop new effective methods for qualitative and quantitative determination zinc in analytical chemistry. In this work, we reviewed the most basic methods used for the determination of zinc and its derivatives in analytics.

Key words: spectrophotometric analysis, zinc, molar absorption coefficient, Sandell sensitivity, interfering ions, analytical reagents

Цинк является одним из важнейших металлов при производстве сплавов различного назначения. На сегодняшний день на разные применения цинка приходится: цинкование – 45-60 %, медицина (оксид цинка как антисептик) - 10 %, производство сплавов - 10 %, производство резиновых шин - 10 %, масляные краски - 10 %. Учитывая высокую значимость цинка в различных областях промышленности, быта и сельского хозяйства,

необходима разработка эффективных методов качественного и количественного определения цинка в различных промышленных образцах, фармацевтических объектах и др. В этой работе нами рассмотрены основные методы, используемые для поределения цинка в аналитической и фармацевтической химии.

Так, в работе [1] предложен простой, быстрый, чувствительный и новый спектрофотометрический метод оценки содержания цинка в фармацевтических препаратах. Метод зависит от реакции цинка с новым синтезированным реагентом [4,5-дифенил-2-((1E)-4-(1-(2-фенилгидразино)этил)фенил)дiazенил)-4H-имидазол]ом (DPHEDPI), с которым он образует красновато-розовый комплекс при pH 7,5 с мольным соотношением (M:L) (1:2), комплекс демонстрирует максимальное поглощение при 520 нм с коэффициентом молярного поглощения (ϵ) $4,4 \cdot 10^2$ л/моль \times см. Закон Бера выполняется в пределах (0,5–27) ppm для цинка с коэффициентом корреляции (0,9996) и константой стабильности равной $1 \cdot 10^{12}$ л/моль. Относительное стандартное отклонение для семи повторных измерений, относительная ошибка и значения восстановления этого оказались равными 0,0015%, -0,778% и 99,22% соответственно. Окончательно, предложенный метод был применен для определения цинка в цинковых препаратах, в сульфатных капсулах, и результаты сравнивали с атомными методами поглощения.

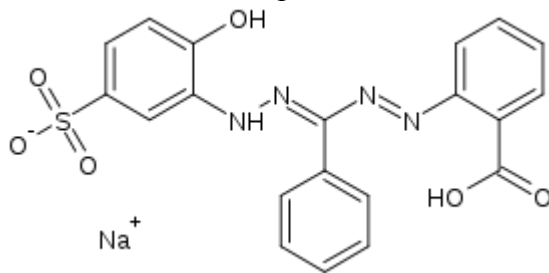
Описан простой, быстрый, дешевый и чувствительный спектрофотометрический метод определения цинка в фармацевтических образцах [2]. Метод основан на образовании хелата цинк-8-гидроксихинолина, максимальное поглощение (I_{\max}) при 384 нм. Метод подчиняется закону Бера в диапазоне 1-5 мг/мл, а соответствующее значение молярной поглощательной способности составляет $0,01578 \cdot 10^3$ л/моль \times см. Значения чувствительности по Сэнделлу для пределов обнаружения (LOD) и количественного определения (LOQ) составили 0,381 мг/мл и 1,156 мг/мл соответственно. Процент восстановления цинка оказался 98,00 %, 98,96 %, 99,91 %, 97,50 %, 98,5 % и 99,30 % для (Капсула-13 мг), (Таблетка-20 мг), (Таблетка-40 мг), (Капсула-50). мг), (капсула – 50 мг) и (флакон инсулина – 0,025 мг) соответственно. Все переменные параметры были оптимизированы в соответствии с аналитическими рекомендациями. Точность метода устанавливали путем сравнения с традиционным пламенно-атомно-абсорбционным спектрометрическим методом с использованием t-критерия, $t_{\text{таб.}} = 2,571$, $t_{\text{cal.}} = 0,3231$ при уровне достоверности 95%, что указывает на отсутствие систематических ошибок.

Установлено [3], что 2-гидрокси-N'-(1-(пиридин-2-ил)этилиден)бензогидразид (ГПЭБГ) является селективным и чувствительным реагентом для определения Zn(II) в пищевых продуктах, воде и синтетических пробах. ГПЭБГ образует бесцветный комплекс (Zn- ГПЭБГ) с Zn(II) в водном ДМФА при pH 5,0. Лиганд показывает максимальное поглощение при 312 нм, тогда как комплекс показывает максимальное поглощение при 351 нм. Закон Бера соблюдается в диапазоне 0,653-6,53 мкг/мл Zn(II) с коэффициентом корреляции 0,9996. Молярная поглощающая способность (ϵ) и чувствительность Сэнделла комплекса составляют $6,27 \cdot 10^4$ л/моль см и 0,026 мкг/мл соответственно. Соотношение металла и реагента 1:1 подтверждено методами Джоба и мольных соотношений. Оптимизированный метод успешно применяется для определения Zn(II) в пищевых продуктах, воде и синтетических пробах в присутствии разнообразных ионов. Также обнаружено, что полученные результаты хорошо согласуются с методом ААС. Следовательно, предлагаемый метод достаточно чувствителен и воспроизводим.

Разработан высокочувствительный метод спектрофотометрического определения цинка [4]. При pH 4,5 в 50% среде этанол-вода и в присутствии ди-2-пиридилкетона салицилоилгидраза цинк образует желтый комплекс, имеющий максимальное поглощение при 376 нм. Молярное поглощение составляет $4,82 \times 10^4$ л/моль см. Предел обнаружения этого метода составляет 62,1 нМ для Zn(II). Метод был применен для спектрофотометрического определения цинка в фармацевтических препаратах, и результаты соответствуют результатам, полученным с помощью ААС. Предлагаемый метод прост, быстр и точен.

В работе [5] предложен чувствительный и селективный спектрофотометрический метод быстрого определения цинка(II) с использованием производного 8-гидроксихинолина 7-(4-нитрофенилазо)-8-гидроксихинолин-5-сульфоновой кислоты (*p*-NIAZOXS) в качестве нового спектрофотометрического метода. реагент. Реакция между *p*-NIAZOXS и цинком(II) происходит мгновенно при pH 9,2 (буфер буры), а поглощение остается стабильным в течение более 24 часов. Метод позволяет определять цинк в диапазоне 0,05-1,0 мг/мл с молярной поглощательной способностью $3,75 \times 10^4$ л/моль см и имеет предел обнаружения 15 нг/мл. Предложенный метод успешно применен для определения цинка в ряде фармацевтических препаратов и медных сплавах. Прецизионность (RSD < 2%) и полученная точность были удовлетворительными.

Сообщается [6], что цинкон (2-карбоксит-2'-гидрокси-5'-сульфоформазилбензол) давно известен как превосходный колориметрический реагент для обнаружения ионов цинка и меди в водных растворах. Чтобы расширить универсальность хелатора для количественного определения ионов металлов в металлопротеинах, спектральные свойства цинкона и его комплексов с Zn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} были исследованы в присутствии гидрохлорида гуанидина и мочевины, два распространенных денатуранта, используемые для стабилизации ионов металлов в белках. Эти исследования показали, что обнаружение металлов в целом более чувствительно при использовании мочевины. Кроме того, профили pH, зарегистрированные для этих металлов, показали, что оптимальный pH для образования комплекса и стабильности составляет 9,0. Как следствие, оптимизированный метод, позволяющий легко определять Zn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} с пределами обнаружения в высоком наномолярном диапазоне. Кроме того, описана простая двухэтапная процедура количественного определения Zn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} в одном образце. Таким образом, спектрофотометрическое определение ионов металлов с помощью цинкона можно использовать как быстрый и недорогой способ оценки содержания металлов в цинк-, медь-, кобальт- и цинк/медьсодержащих белках. Показана эффективность данного метода двойного количественного определения металлов в металлопротеинах.



Комплекс цинка(II) с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в присутствии бромид цетилтриметиламмония (ЦТМАБ) растворим в воде. На этом принципе разработан прямой

спектрофотометрический метод определения цинка [7]. Получены спектры поглощения этого комплекса, солюбилизованного раствором ЦТМАБ и ПАН-ЦТМАБ. Определен состав комплекса цинк(II)-ПАН. Определены оптимальные концентрации ПАН и ЦТМАБ, обеспечивающие максимальное поглощение. Выяснилось влияние посторонних ионов. Максимальное поглощение наблюдается при 554 нм с молярной поглощательной способностью $5,0 \times 10^4$ л/моль см. Закон Бера соблюдается для концентрации цинка в диапазоне 0,1-1,0 мл. Метод был применен для определения цинка в инсулине.

N-этил-3-карбазолкарбоксальдегид-3-тиосемикарбазон (ЕССТ) предложен в качестве нового чувствительного реагента для экстрактивного спектрофотометрического определения цинка(II). ЕССТ образует желтоокрашенные частицы цинка (II) в диапазоне pH 3,0–5,5, и комплекс экстрагируют бензолом [8]. Комплекс Zn(II)-ЕССТ демонстрирует максимальное поглощение при 420 нм с молярным поглощением и чувствительностью Сэнделла, составляющими $1,55 \times 10^4$ л/моль см и $4,212 \times 10^{-3}$ мкг/см² соответственно. Система подчиняется закону Бера в диапазоне 0,4–6,0 мг/л, с превосходной линейностью по значению коэффициента корреляции 0,999. Большинство обычных ионов металлов, обычно связанных с цинком, не мешают. Повторяемость метода проверяли путем нахождения относительного стандартного отклонения (RSD). Разработанный метод успешно применяется для определения цинка(II) в пищевых продуктах. Различные сертифицированные эталонные материалы (NIST 1573, NBS 1572 и NIST SRM 8435) были протестированы для определения цинка с целью валидации настоящего метода.

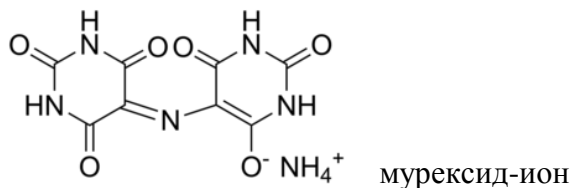
Для быстрого исследования Zn(II) с использованием 2-гидрокси-5-(2-гидроксиафталин-1-ил)дiazенила бензойной кислоты в работе [9] предложен особый новый спектрофотометрический метод. Взаимодействие азореагента с Zn(II) происходит мгновенно при pH 7, а поглощение раствора стабильно более 24 ч. Этот метод позволяет поддерживать уровень цинка в пределах 1–18 частей на миллион при молярном поглощении $1,516 \times 10^4$ л/моль см. Предлагаемый метод для оценки цинка широко применяется во многих фармацевтических препаратах. Ошибка детерминации не превышает 4%.

Поглощение желтого комплекса, образовавшегося в ацетатном буфере с pH 4,8, измеряют при 410 нм в 40% (по объему) диметилформамиде. Молярная поглощающая способность составляет 68 000 л/моль см. Обсуждается влияние интерференции, метод применяется к цинку в водопроводной воде и стандартным сплавам [10].

3-Гидроксибензиламинобензойная кислота, синтезированная в лаборатории в качестве реагента для определения цинка в различных пробах воды, использовалась в работе [11]. Цинк(II) реагирует с 3-гидроксибензиламинобензойной кислотой и образует комплекс светло-желтого цвета при pH 5,0. Комплекс имеет максимальную абсорбцию при 460 нм. Комплекс стабилен более двенадцати часов. Изучены другие параметры, такие как влияние pH, выбор растворителя, также было исследовано взаимодействие электролитов.

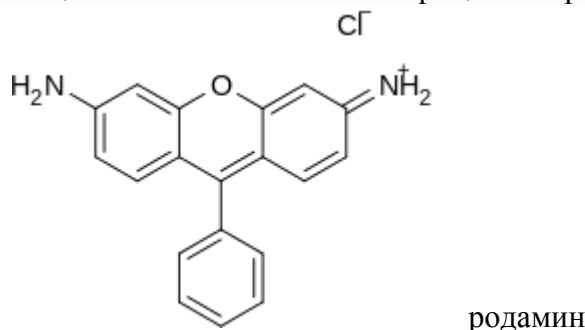
Целью исследования [12] является разработка нового спектрофотометрического метода определения цинка(II) и меди(II) с использованием колориметрического реагента в виде мурексид-иона. Комплексообразование Zn(II) и Cu(II) с мурексидом изучено спектрофотометрически при максимумах поглощения 450 и 470 нм для Zn-мурексида и Cu-мурексида соответственно. Мурексидный реагент взаимодействует с Zn(II) и Cu(II) мгновенно при pH 7 и pH 5,5 соответственно, оптическая плотность раствора стабильна в течение

ние 220 и 120 минут соответственно. Используя метод непрерывной вариации Джоба, было обнаружено, что стехиометрия комплексов составляет соотношение металла к лиганду 1: 2 для Zn и Cu соответственно. Метод непрерывного изменения использовался для оценки значений констант устойчивости (K_{stab}), которые оказались порядка $1,35 \times 10^{16}$ и $2,30 \times 10^7$ для комплексов Zn и Cu соответственно. Предложенная спектрофотометрическая методика установила, что содержание цинка(II) и меди(II) можно оценить на уровне 0,2-2,0 и 0,5-5,0 ppm, что соответствует значениям молярной поглощательной способности $1,95 \times 10^4$ и $6,55 \times 10^3$ л/моль см. соответственно. Аналогично, образовавшиеся комплексы были стабильны при разных значениях pH, что позволяло одновременно оценивать содержание двух металлов.



Разработан простой и чувствительный спектрофотометрический метод определения цинка в водных растворах [13]. Ион металла образует комплекс зеленовато-желтого цвета с изоникотиноилгидразоном 2,4-дигидроксибензальдегида (2,4-ДГБИНГ) в диапазоне pH 4–10. Комплекс демонстрирует максимальное поглощение при 390 нм и в диапазоне pH 6–8. Закон Бера соблюдается в диапазоне 0,10–1,50 мкг/мл Zn(II). Молярная поглощающая способность и чувствительность Сэнделла составляют $3,55 \times 10^4$ л/моль см и $0,0016$ мкг/см², соответственно. Состав комплекса 1:1. Изучено влияние мешающих ионов, метод применен для определения цинка(II) в питьевой воде и фармацевтических препаратах. Также предложен метод быстрой производной спектрофотометрии для определения цинка в диапазоне 0,06–1,60 мкг/мл, который более чувствителен, чем метод нулевого порядка.

Описан чувствительный и селективный метод спектрофотометрического определения цинка [14]. Метод основан на реакции родамина 6Ж с анионом тетрацианоцинката(II) с образованием продукта розового цвета, стабилизированного желатином. Окраска развивается быстро и остается стабильной в течение как минимум 3 часов. Легко определить содержание цинка, составляющее 0,2–5,0 мкг в 10 мл пробы. Метод точен и применяется для определения цинка в синтетических матрицах и образцах почвы.



В работе [15] разработаны аналитические методики определения следовых количеств цинка в различных металлах с использованием спектрофотометрических свойств цинкового комплекса α , β , γ , δ -тетрафенилпорфина в ледяной уксусной кислоте.

Определение цинка методом спектрофотометрического анализа также рассматривалось в работах [16-18].

Новый, простой и чувствительный спектрометрический метод определения цинка был разработан с использованием карбоновых углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве тонера [19]. Определены оптимальные условия эксплуатации, включая pH, установлен объем и порядок добавления раствора реагентов. Сравнительные эксперименты показали, что карбоксильные УНТ обладают очевидным свойством гиперхромного эффекта, оптическая плотность комплекса увеличилась почти на 70,3% за счет оптимизации технологических параметров; система окраски показала максимальное поглощение при 529,6 нм с молярным значением поглощения $1,12 \times 10^5$ л/моль см. Закон Бера соблюдается в отношении цинка в диапазоне концентраций 0–11 мкг/25,0 мл.

Был разработан простой, сверхчувствительный и высокоселективный спектрофотометрический метод для количественного определения следов цинка (Zn) с использованием 2-гидроксиафтаальдегида бензоилгидразона (HNABH) [20]. Zn образует бледно-желтовато-зеленый комплекс (максимальное поглощение при 426 нм) с HNABH (1:1, об : об) в слабокислом растворе (0,00005–0,00023 М H₂SO₄). Найдены средний молярный коэффициент поглощения и чувствительность Сэнделла: $2,87 \times 10^5$ л/моль·см и 12 нг/см²·Zn соответственно. Наблюдаемый диапазон линейности для Zn составлял 0,01–50 мг/л с пределом обнаружения 1 мкг/л. Было обнаружено, что анализ биологических, пищевых и растительных образцов с использованием предложенного метода полностью соответствует анализам, полученным с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Метод обладает высокой точностью и достоверностью ($s = \pm 0,01$ для 0,5 мг/л). Предел количественного определения предлагаемого метода составил 10 мкг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohammed A.F., Baqir S.J. Spectrophotometric Determination of zinc in pharmaceutical preparations by using a new synthesized reagent [4,5-diphenyl-2-((1E)-(4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)phenyl)diazenyl)-4H-imidazole] / A.F. Mohammed, S.J. Baqir // *Iraq National Journal of Chemistry*. - 2015. - Vol. 15. - N 3. - Pp. 271-283
2. Najim S., Al-Shakban M., Al-Mathkuri T. Spectrophotometric Determination of Zinc in Pharmaceutical Medication Samples Using 8-Hydroxyquinoline Reagent / S. Najim, M. Al-Shakban, T. Al-Mathkuri // *International Journal of Chemistry*. - 2019. - Vol. 12. - N 1. - Pp. 29-37 DOI:10.5539/ijc.v12n1p29
3. Reddy P.N., Trivikram G., Kumar S., Parveen S.N. Spectrophotometric determination of Zn(II) in food and water samples using 2-hydroxy-N'-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene) benzohydrazide as a sensitive and selective analytical reagent / P.N. Reddy, G. Trivikram, S. Kumar, S.N. Parveen // *Der Pharmacia Lettre*. - 2016. - Vol. 8. - N 12. - Pp. 251-259
4. Gaubeur I., Gunha-Areias M., Avilla-Terra L.H., Suarez M.E. Spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical samples using di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone / L. Gaubeur, M. Gunha-Areias, L.H. Avilla-Terra, M.E. Suarez // *Spectroscopy Letters*. - 2003. - Vol. 35. - N 3. - Pp. 455-465 doi.org/10.1081/SL-120005678
5. Korn M., Ferreira A., Teizeira L., Codts A. Spectrophotometric Determination of Zinc Using 7-(4-Nitrophenylazo)-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic Acid / Korn M., Ferreira A., Teizeira L., Codts A. // *Journal of Brazilian Chemical Society*. - 1999. - Vol. 10. - N 1. - Pp. 312-318 <https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000100008>

6. Sabel C., Neureuther J.M., Siemann S. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon / C. Sabel, J.M. Neureuther, S. Siemann // *Anal. Biochem.* - 2010. - Vol. 397. - N 2. - Pp. 218-226 doi: 10.1016/j.ab.2009.10.037
7. Krystek J., Kobytecka J., Ptaszyrski B. Spectrophotometric Determination of Zinc with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol and Cetyltrimethylammonium Bromide in Insulin / J. Krystek, J. Kobytecka, B. Ptaszyrski // *Chem. Anal. (Warsaw)*. - 1993. - Vol. 38. - N 1. - Pp 607-612
8. Janardhan R., Kumar R., Ramachandraiah C., Thriveni T. Spectrophotometric determination of zinc in foods using *N*-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone: Evaluation of a new analytical reagent / R. Janardhan, R. Kumar, C. Ramachandraiah, T. Thriveni // *Food Chemistry*. - 2007. - Vol. 101. - N 2. - Pp. 585-591 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.02.018>
9. Alabidi H., Farhan A.M., Al-Rufaie M. Spectrophotometric Determination of Zn(II) in Pharmaceutical Formulation Using a New Azo Reagent as Derivative of 2-Naphthol / H. Alabidi, A.M. Farhan, M. Al-Rufaie // *Current Applied Science and Technology*. - 2021. - Vol. 21. - N 1. - Pp. 176-187 DOI 10.14456/cast.2021.17
10. Rosales D., Gomez-Ariza J.L. Spectrophotometric determination of zinc with 1-(2-pyridylmethylidene)-5-(salicylidene)thiocarbohydrazone / D. Rosales, J.L. Gomez-Ariza // *Analytica Chimica Acta*. - 1985. - Vol. 169. - Pp. 367-372 [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86242-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86242-X)
11. Kiarn K. Spectrophotometric Determination of Zinc in Water Samples Using 3-Hydroxybenzylaminobenzoic Acid / K. Kiarn // *Chem. Sci. Trans.* - 2012. - Vol. 1. - N 3. Pp. 669-673 DOI:10.7598/cst2012.248
12. Elsherif Kh., Hadidan Q., Alkariwi Kh. Spectrophotometric Determination of Zn(II) and Cu(II) in Analytical Sample Using Murexide Reagent / Kh. Elsherif., Q. Hadidan, Kh. Alkariwi // *Progress in Chemical and Biochemical Research*. - 2022. - Vol. 5. - N 3. - Pp. 229-238 <https://doi.org/10.22034/pcbr.2022.338475.1222>
13. Sivaramaiah S., Reddy P. Direct and Derivative Spectrophotometric Determination of Zinc with 2,4-Dihydroxybenzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone in Potable Water and Pharmaceutical Samples / S. Sivaramaiah, P. Reddy // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2005. - Vol. 60. - Pp. 828-832
14. Rao P., Ramakristina T.V. Spectrophotometric determination of zinc with thiocyanate and Rhodamine 6G / P. Rao, T.V. Ramakristin // *Analyst*. - 1980. - Vol. 105. - N 1252. - Pp. 674-678
15. Bisque R., Banks Ch. Spectrophotometric determination of zinc and other metals with α , β , γ , δ -tetraphenylporphine / R. Bisque, Ch. Banks // *Papers of Iowa State University*. - 1957. - Vol. 29. - N 4. - Pp. 522-526 <https://dr.lib.iastate.edu/handle/20.500.12876/6743>
16. Chakravarty S., Mishra R.K. Spectrophotometric determination of zinc at trace level in environmental samples / S. Chakravarty, R.K. Mishra // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. - 1993. - Vol. 34. - Pp. 613-614
17. Santos A. Spectrophotometric determination of zinc in copper-base alloys with TAN / A. Santos // *Microchimica Acta*. - 1995. - N 3. - Pp. 412-417
18. Turabov N.T., Todjiev J.N. Spectrophotometric determination of zinc and copper(II) ions / N.T. Turabov, J.N. Todjiev // *Science and Education*. - 2020. - Vol. 1. - N 1.- Pp. 13-22

19. Qiang Y., Chen Q., Sun M., Wang L. Spectrophotometric Determination of Zinc Using Carboxylic Carbon Nanotubes / Y. Qiang, Q. Chen, M. Sun, L. Wang // *Inter. J. Electrochem. Sci.* - 2012. - Vol. 7. - Pp. 12489-12494

20. Mohammed J.A., Hossain F., Esham M. A highly selective and simple spectrophotometric method for the determination of zinc at nano-trace levels in some environmental, biological, food, and pharmaceutical samples using 2-hydroxynaphthaldehydebenzoylhydrazone / J.A. Mohammed, F. Hossain, M. Esham // *European Journal of Chemistry.* - 2020. - Vol. 11.- N 2. - Pp. 160-167 <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.2.160-167.1987>

REFERENCES

1. Mohammed A.F., Baqir S.J. Spectrophotometric Determination of zinc in pharmaceutical preparations by using a new synthesized reagent [4,5-diphenyl-2-((1E)-(4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)phenyl)diazonyl)-4H-imidazole] / A.F. Mohammed, S.J. Baqir // *Iraq National Journal of Chemistry.* - 2015. - Vol. 15. - N 3.- Pp. 271-283

2. Najim S., Al-Shakban M., Al-Mathkuri T. Spectrophotometric Determination of Zinc in Pharmaceutical Medication Samples Using 8-Hydroxyquinoline Reagent / S. Najim, M. Al-Shakban, T. Al-Mathkuri // *International Journal of Chemistry.* - 2019. - Vol. 12. - N 1. - Pp. 29-37 DOI:10.5539/ijc.v12n1p29

3. Reddy P.N., Trivikram G., Kumar S., Parveen S.N. Spectrophotometric determination of Zn(II) in food and water samples using 2-hydroxy-N'-(1-(pyridin-2-yl)ethylidene) benzohydrazide as a sensitive and selective analytical reagent / P.N. Reddy, G. Trivikram, S. Kumar, S.N. Parveen // *Der Pharmacia Lettre.* - 2016. - Vol. 8. - N 12. - Pp. 251-259

4. Gaubeur I., Gunha-Areias M., Avilla-Terra L.H., Suarez M.E. Spectrophotometric determination of zinc in pharmaceutical samples using di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone / L. Gaubeur, M. Gunha-Areias, L.H. Avilla-Terra, M.E. Suarez // *Spectroscopy Letters.* - 2003. - Vol. 35. - N 3. - Pp. 455-465 doi.org/10.1081/SL-120005678

5. Korn M., Ferreira A., Teizeira L., Codts A. Spectrophotometric Determination of Zinc Using 7-(4-Nitrophenylazo)-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonic Acid / Korn M., Ferreira A., Teizeira L., Codts A. // *Journal of Brazilian Chemical Society.* - 1999. - Vol. 10. - N 1. - Pp. 312-318 <https://doi.org/10.1590/S0103-50531999000100008>

6. Sabel C., Neureuther J.M., Siemann S. A spectrophotometric method for the determination of zinc, copper, and cobalt ions in metalloproteins using Zincon / C. Sabel, J.M. Neureuther, S. Siemann // *Anal. Biochem.* - 2010. - Vol. 397. - N 2. - Pp. 218-226 [doi: 10.1016/j.ab.2009.10.037](https://doi.org/10.1016/j.ab.2009.10.037)

7. Krystek J., Kobytecka J., Ptaszyrski B. Spectrophotometric Determination of Zinc with 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol and Cetyltrimethylammonium Bromide in Insulin / J. Krystek, J. Kobytecka, B. Ptaszyrski // *Chem. Anal. (Warsaw).* - 1993. - Vol. 38. - N 1. - Pp 607-612

8. Janardhan R., Kumar R., Ramachandraiah C., Thriveni T. Spectrophotometric determination of zinc in foods using N-ethyl-3-carbazolecarboxaldehyde-3-thiosemicarbazone: Evaluation of a new analytical reagent / R. Janardhan, R. Kumar, C. Ramachandraiah, T. Thriveni // *Food Chemistry.* - 2007. - Vol. 101. - N 2. - Pp. 585-591 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.02.018>

9. Alabidi H., Farhan A.M., Al-Rufaie M. Spectrophotometric Determination of Zn(II) in Pharmaceutical Formulation Using a New Azo Reagent as Derivative of 2-Naphthol / H. Ala-

bidu, A.M. Farhan, M. Al-Rufaie // *Current Applied Science and Technology*. - 2021. - Vol. 21. - N 1. - Pp. 176-187 DOI 10.14456/cast.2021.17

10. Rosales D., Gomez-Ariza J.L. Spectrophotometric determination of zinc with 1-(2-pyridylmethylidene)-5-(salicylidene)thiocarbohydrazone / D. Rosales, J.L. Gomez-Ariza // *Analytica Chimica Acta*. - 1985. - Vol. 169. - Pp. 367-372 [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)86242-X](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)86242-X)

11. Kiarn K. Spectrophotometric Determination of Zinc in Water Samples Using 3-Hydroxybenzylaminobenzoic Acid / K. Kiarn // *Chem. Sci. Trans.* - 2012. - Vol. 1. - N 3. Pp. 669-673 DOI:10.7598/cst2012.248

12. Elsherif Kh., Hadidan Q., Alkariwi Kh. Spectrophotometric Determination of Zn(II) and Cu(II) in Analytical Sample Using Murexide Reagent / Kh. Elsherif., Q. Hadidan, Kh. Alkariwi // *Progress in Chemical and Biochemical Research*. - 2022. - Vol. 5. - N 3. - Pp. 229-238 <https://doi.org/10.22034/pcbr.2022.338475.1222>

13. Sivaramaiah S., Reddy P. Direct and Derivative Spectrophotometric Determination of Zinc with 2,4-Dihydroxybenzaldehyde Isonicotinoyl Hydrazone in Potable Water and Pharmaceutical Samples / S. Sivaramaiah, P. Reddy // *Journal of Analytical Chemistry*. - 2005. - Vol. 60. - Pp. 828-832

14. Rao P., Ramakristina T.V. Spectrophotometric determination of zinc with thiocyanate and Rhodamine 6G / P. Rao, T.V. Ramakristin // *Analyst*. - 1980. - Vol. 105. - N 1252. - Pp. 674-678

15. Bisque R., Banks Ch. Spectrophotometric determination of zinc and other metals with α , β , γ , δ -tetraphenylporphine / R. Bisque, Ch. Banks // *Papers of Iowa State University*. - 1957. - Vol. 29. - N 4. - Pp. 522-526 <https://dr.lib.iastate.edu/handle/20.500.12876/6743>

16. Chakravarty S., Mishra R.K. Spectrophotometric determination of zinc at trace level in environmental samples / S. Chakravarty, R.K. Mishra // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. - 1993. - Vol. 34. - Pp. 613-614

17. Santos A. Spectrophotometric determination of zinc in copper-base alloys with TAN / A. Santos // *Microchimica Acta*. - 1995. - N 3. - Pp. 412-417

18. Turabov N.T., Todjiev J.N. Spectrophotometric determination of zinc and copper(II) ions / N.T. Turabov, J.N. Todjiev // *Science and Education*. - 2020. - Vol. 1. - N 1. - Pp. 13-22

19. Qiang Y., Chen Q., Sun M., Wang L. Spectrophotometric Determination of Zinc Using Carboxylic Carbon Nanotubes / Y. Qiang, Q. Chen, M. Sun, L. Wang // *Inter. J. Electrochem. Sci.* - 2012. - Vol. 7. - Pp. 12489-12494

20. Mohammed J.A., Hossain F., Esham M. A highly selective and simple spectrophotometric method for the determination of zinc at nano-trace levels in some environmental, biological, food, and pharmaceutical samples using 2-hydroxynaphthaldehydebenzoylhydrazone / J.A. Mohammed, F. Hossain, M. Esham // *European Journal of Chemistry*. - 2020. - Vol. 11. - N 2. - Pp. 160-167 <https://doi.org/10.5155/eurjchem.11.2.160-167.1987>

СИНТЕЗ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИАЗОМЕТИНОВ

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

- (a) Лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции» Института Химии Присадок Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, г. Баку.
- (b) Лаборатория «Смазочно-охлаждающие композиции» Института Химии Присадок Министерства Науки и Образования Азербайджана, зав. лабораторией, доктор химических наук, г. Баку.
- (c) Лаборатория «Защитные органические соединения» Института Химии Присадок Министерства Науки и Образования Азербайджана, ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук, г. Баку.

Аннотация. Полимеры на основе азометиннов находят широкое применение в различных областях промышленности и техники. Эти соединения обладают рядом ценных свойств, что способствует их широкому практическому использованию. В представленной работе рассмотрены основные области применения полиазометиннов (полиоснований Шиффа), а также показаны результаты собственных исследований авторов

Ключевые слова: полимеры, азометины, основания Шиффа, степень полидисперсности, поликонденсация, полимеризация в растворе и расплаве

SYNTHESIS AND APPLICATION FIELDS OF POLYAZOMETHINES

© Mekhdiyeva Lala Ashraf (a), Mammadova Parvin Shamkhal (b),
Babayev Elbey Rasim (c)

- (a) Doctoral student of the laboratory "Lubricating and cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku
- (b) Doctor of Chemical Sciences, Head of laboratory "Lubricating and cooling compositions" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku
- (c) Candidate of Chemical Sciences, senior researcher of laboratory "Protective Organic Compounds" of the Institute of Chemistry of Additives of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, Baku

Annotation. Azomethine-based polymers are widely used in various fields of industry and technology. These compounds have a number of valuable properties, which contribute to their wide practical use. The presented work examines the main areas of application of polyazomethines (Schiff polybases), and also shows the results of the authors' own research.

Key words: polymers, azomethines, Schiff bases, degree of polydispersity, polycondensation, polymerization in solution and melt.

Полимеры на основе азометинов (основания Шиффа) находят весьма широкое практическое применение в различных областях промышленности и техники. В связи с этим интерес к этому классу органических соединений не теряет своей актуальности и по сегодняшний день. Разработка новых эффективных методов получения полиазометинов и определение новых областей их практического применения создают предпосылки для проведения систематических исследований в этой области. В представленной работе нами рассмотрены основные области применения азометиновых полимеров, пути их практического использования и рационального применения в различных сферах производства. Также показаны результаты собственных исследований авторов работы.

Исследования в области получения полиазометиновых соединений берут свое начало со второй половины прошлого столетия. Так, в работах [1-3] сообщается, что поддающиеся обработке азометиновые сополимеры трудно получить способами растворения. Методы полимеризации в расплаве использовались для синтеза статистических, блок- и привитых сополимеров азометина, в которых повторяющиеся звенья соответствуют звеньям, полученным либо из мономеров АВ, либо из пары мономеров АА и ВВ. Не все системы дают послушные сополимеры, и эти ограничения обсуждаются. Блок-сополимеры легко получают реакцией соответствующих нерастворимых олигомеров с мономерами или реакцией двух различных легкоплавких олигомеров. Термическая стабильность сополимеров высока и сравнима с гомополимерами азометина.

В работе [4] поли(азометиновое) соединение (СБП), содержащее серу и кислородный мостик, было получено из 4,4'-[тиобис(4,1-фениленокси)]добензальдегида (ДБА) и 4,4'-диамино-2,2'-дифенилсульфоновой кислоты в результате реакции поликонденсации. Проведен структурный, оптический, электрохимический и морфологический анализ полученного полимерного материала. Структурные характеристики были выполнены по спектрам ^1H -ЯМР и ИК-Фурье. Оптические свойства определяли в УФ-видимом спектре, а ширину запрещенной зоны рассчитывали равной 3,63 эВ. Электрохимические свойства исследовали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и ВЗМО-НСМО, а также рассчитывали значения электрохимической запрещенной зоны. Кроме того, с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ) было установлено, что среднечисловая молекулярная масса составляет 5050 Да. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) установлено, что термическое разложение СБП происходит в четыре стадии и максимальная потеря массы составляет 391°C. Анализ поверхности полученного полимерного материала исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и определили, что поверхность шероховатая.

В работе [5] авторы описывают синтез новых мономеров с фторированным ядром основания Шиффа и сопряженных полимеров на их основе. Новые ароматические высокофторированные поли(азометинэфиры) (ПАМЕ) были получены путем поликонденсации фторсодержащих азометинсодержащих соединений с бензольным ядром. Строение мономеров и полимеров подтверждено спектроскопическими анализами ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{19}F . Исследовано влияние условий синтеза на свойства соединений ПАМЕ. Применение поляризационной микроскопии с терморегулирующим термическим столиком выявило термотропное поведение жидких кристаллов (ЖК) в синтезированных материалах. Температуры перехода и область существования ЖК-фазы изучены совмещением методов оптической

микроскопии и ДСК-анализа. По данным ТГА-анализа, все синтезированные ПАМЕ обладают высокой термической стабильностью и, следовательно, обладают широким диапазоном термической технологичности (до 410–477 °С), что делает их перспективными материалами для многих современных применений.

Методом химической окислительной поликонденсации в водно-щелочном растворе успешно синтезирован ряд полииминов, несущих фенольные группы [6]. Полимерные основания Шиффа синтезированы конденсацией 2,4-дигидроксibenзальдегида и 3-гидрокси-4-метоксибензальдегида с 2-аминофенолом и 3-аминофенолом. Молекулярная структура синтезированных оснований Шиффа и соответствующие им полимеры были изучены методами спектроскопии ИК-Фурье, УФ-Вид, ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР. О термической стабильности иминных полимеров свидетельствовали температуры их начального разложения, находящиеся в диапазоне от 170 °С до 271 °С без каких-либо признаков плавления. Результаты измерений УФ-Вид и циклической вольтамперометрии (ЦВА) согласовались с оптическими измерениями E_g и электрохимическими измерениями E_{og}; запрещенная зона полииминов была меньше, чем у соответствующих оснований Шиффа. Спектральный анализ флуоресценции Р4 (базовый полимер Шиффа Р4, полученный из 3-аминофенола и 3-гидрокси-4-метоксибензальдегид) выявил двухцветное излучение синего и зеленого света. Электропроводность синтезированных иминных полимеров измеряли четырехточечным зондовым методом. В результате Р4 показал самую высокую электропроводность. Морфологическую характеристику синтезированных полииминов проводили с помощью сканирования электронным микроскопом СЭМ при разном увеличении. Исследование показало, что Р4 является многообещающим кандидатом как для синего, так и для зеленого света, который можно было бы использовать в производстве фотоэлектрических материалов и солнечных элементов.

Сообщается [7], что современный фенольно-полимерный комплекс металла (II) синтезирован с использованием полимерного лиганда-основания Шиффа, синтезированного реакцией поликонденсации 4-аминоазобензола и 4-гидроксibenзальдегида. Полимер на комплексе металла (II) и лиганде были охарактеризованы с помощью микроаналитического, УФ-видимого, ИК-Фурье- Видимого спектра и элементного анализатора СНН. Результаты выявили образование комплекса 1:1 (L:M). Рассчитывали влияние объема, рН и времени на значения оптической плотности комплекса. Спектры поглощения показывают, что λ max лиганда очевиден при 415 нм, а комплекс при 385 нм, что означает красное смещение и образование комплекса. Эти спектральные и термические исследования дают очень ценную информацию о структурных особенностях, стабильности и кристалличности оснований Шиффа.

Пять азометин-связанных триароматических (триадных) мезогенных диэпоксидов были использованы для изучения фазового поведения в процессе сшивающей анионной полимеризации [8]. Точки просветления и фазовые переходы снижаются во время полимеризации, следовательно, изотропные сетки получаются в результате некаталитической изотермической полимеризации. Выраженное влияние организации диэпоксидов в мезофазе на скорость полимеризации наблюдалось для диэпоксида, образующего смектическую и нематическую мезофазу. Скорость реакции увеличивается при смектических/нематических/изотропных переходах расплава. Увеличение скорости реакции с этилметилимидазолом (ЭМИ) позволяет жидкокристаллическим фазам закрепиться в об-

разовавшейся сетке. Организация анизотропных сеток зависит от концентрации катализатора и температуры отверждения (скорости реакции).

В работе [9] сообщается о синтезе, структурной характеристике, жидкокристалличности, люминесценции и электролюминесценции новых тиофен-азометиновых полимеров. Исследуемые полимеры были получены окислительной полимеризацией четырех новых мономеров при комнатной температуре с использованием хлорида железа (III). Химическое строение полученных мономеров и полимеров подтверждено методами ИК-спектроскопии, а также ^1H - и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Молекулярные массы мономеров и полимеров определяли методами газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ/ЖХ-МС) и гель-проникающей (эксклюзионной) хроматографии (SEC) соответственно. Исследования термостабильности полученных материалов проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА), а по термограммам рассчитывали начало потери массы T_0 и конечную величину T_{max} . Жидкокристаллические мезофазы и фазовые превращения мономеров и полимеров изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и поляризованной оптической микроскопии (ПОМ), по кривым ДСК определяли температуры стеклования T_g полимеров. Электрохимические запрещенные зоны, уровни энергии ВЗМО и НСМО измерялись методом циклической вольтамперометрии. Спектры поглощения-эмиссии в УФ-видимой области (жидкие и твердые пленки) полимеров были получены при комнатной температуре с использованием различных растворителей. Оптические запрещенные зоны были рассчитаны по краям поглощения и хорошо согласовались с оценками, полученными методом циклической вольтамперометрии. Смешивание полимеров с солями лантаноидов, такими как EuCl_3 и YbCl_3 , давало модифицированную флуоресценцию, и излучаемый свет был намного более интенсивным, чем свет от чистых полимеров. Методом центрифугирования были изготовлены светодиоды на основе полимеров (СИД) и измерены их вольт-амперные характеристики. В ходе предварительной работы было обнаружено, что полимерные устройства дают электролюминесцентные спектры, аналогичные спектрам ФЛ соответствующих образцов. Исследования по молекулярному моделированию проводились как на полимерных сегментах, так и на молекулах мономеров; Спектры поглощения полученных полимеров, уровни энергии НОМО и LUMO были рассчитаны с помощью ZINDO с использованием оптимизации геометрии AM1.

Авторы работы [10] описывают надежные π -сопряженные молекулы с твердотельным излучением в ближней инфракрасной (NIR) области ($\Phi F = 0,03-0,06$). Первоначально были синтезированы диастереомеры азометиновых комплексов бисбора, имеющие фенольные группы в одном и противоположном направлении к π -плоскости. Эти диастереомеры продемонстрировали эмиссионные свойства с большими красными смещениями (>200 нм) и в 10 раз большей эффективностью излучения, чем у моноядерного комплекса. Данные теоретических расчетов показывают, что превосходные оптические свойства комплексов бисбора должны быть связаны с эффективным расширением π -сопряженной системы. Кроме того, соединения бисбора и их сопряженные полимеры демонстрировали интенсивное излучение в ближнем ИК-диапазоне даже в твердом состоянии.

Две серии красных и синих электрохромных ароматических поли(азометиновых эфиров) (ПАМЕ), содержащих электроактивные трифениламинозные (ТФА) фрагменты в основной цепи, были получены в результате высокотемпературных реакций поликонденсации новых бифенольных мономеров на основе азометина-трифениламина (АМ-ТФА),

4,4'-ди(4-гидроксибензилиденамино)трифениламин и 4,4'-ди(4-гидроксибензилиденамино)-4''-метокситрифениламин с дифторсоединениями соответственно [11]. Полученные полимеры хорошо растворялись во многих органических растворителях и демонстрировали полезный уровень термической стабильности, связанный с высокими температурами размягчения (215–240 °С) и высокими выходами угля (более 64% при 800 °С в азоте). Кроме того, полимерные пленки продемонстрировали обратимое электрохимическое окисление с высоким коэффициентом контрастности и уникальным анодным сине-красным электрохромным поведением.

Органические полупроводники — привлекательный класс материалов, имеющий широкое применение в различных областях: от оптоэлектроники до биомедицины. Обычно органические полупроводники имеют низкую электропроводность, и исследуются различные пути улучшения этой проводимости. Одним из таких методов является повышение степени их упорядоченности, что не только улучшает электропроводность, но и способствует росту клеток, адгезии и пролиферации на границе раздела полимер-ткань. В работе [12] предлагается математическая модель для понимания влияния состояния упорядочения на электрические свойства органических полупроводников. С этой целью был получен ряд ароматических поли(азометинов) в виде тонких пленок как в аморфном, так и в упорядоченном состояниях, а их супрамолекулярные и электрические свойства были проанализированы методами микроскопии поляризованного света и ячеек поверхностного типа соответственно. Кроме того, характеристики поверхности пленок были исследованы методом атомно-силовой микроскопии. Установлено, что изготовление тонких пленок из мезофазного состояния приводит к улучшению электропроводности на порядок. Математическая модель разработана в рамках мультифрактальной теории движения в ее представлении Шредингера. В модели степень порядка тонких пленок использовалась как мера фрактальности представления физической системы в мультифрактальном пространстве. Он предложил два типа проводимости, которые проявляются в разных диапазонах степени фрактализации. Было обнаружено, что математические предсказания соответствуют эмпирическим данным.

N-(4-нитрофенил)-4',4''-бисформилдифениламин синтезирован из N-(4-нитрофенил)дифениламина по реакции Вильсмейера-Хаака [13]. Растворимые ароматические поли(азометины) (ПАМ) получали поликонденсацией в растворе N-(4-нитрофенил)-4',4''-бисформилдифениламина и ароматического диамина в N-метил-2-пирролидоне (НМП) при комнатной температуре при пониженном давлении. Все ПАМ хорошо растворимы в различных органических растворителях, таких как N,N-диметилацетамид (ДМАц), хлороформ (CHCl₃) и тетрагидрофуран (ТГФ). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) показала, что эти ПАМ имели температуры стеклования (T_{gs}) в диапазоне 170–230 °С и температуру потери веса на 10% выше 490 °С с выходом угля при 800 °С в азота выше 60%. Эти ПАМ в растворе NMP показали поглощение с переносом заряда (СТ) в УФ-видимом диапазоне при 405–421 нм и пики фотолюминесценции в районе 462–466 нм с квантовой эффективностью флуоресценции (ФФ) 0,10–0,99%. Энергетические уровни высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей незанятой молекулярной орбитали (НСМО) этих ПАМ можно определить по циклическим вольтамперограммам как 4,86–5,43 и 3,31–3,34 эВ соответственно.

Отмечается [14], что в последнее время в оптико-электронной области большой спрос получили растворимые поли(азометиновые эфиры) с хорошей термической стабильностью и жидкокристаллическими свойствами. Одной из таких попыток был синтез поли(азометиновых эфиров) с подвесной группой. В этом исследовании недавно синтезированный мономер двухосновной кислоты бензаланилин-3'-4'-диметокситерепталева кислота был конденсирован с двумя диольными мономерами с получением полимеров с боковой бензилиденовой группой. Мономер двухосновной кислоты охарактеризовали УФ-, ИК-, ЯМР- и СНNS-анализом. Полимеры охарактеризовали методами ИК, ТГА и жидкокристаллических свойств. Полимер-I показал наибольшую термостабильность до 335°C. Полимер-II обладал жидкокристаллической природой наряду с хорошей растворимостью и термической стабильностью.

Серия разнообразных полимеризованных хелатных оснований Шиффа с различными заместителями были приготовлены на основе винилсалицилового альдегида и анилина [15]. Константы диссоциации полученных соединений рассчитаны спектрометрическими методами. Полученные комплексы предложены для применения в полупроводниковой технике.

Полимеризацию 4-(4-ацетоксибензилиденамино)бензойной кислоты проводили в дибензилтолуоле (ДБТ) и смеси ДБТ и парафина при 350°C в течение 6 часов [16]. Кристаллизацией в процессе полимеризации были получены фибриллярные кристаллы поли[4-(4-оксибензилиденамино)бензоила] (ПОАБ) шириной 50–450 нм и длиной более 15 мкм. Фибриллярные кристаллы обладали высокой кристаллическостью, а молекулярные цепи располагались перпендикулярно длинной оси фибриллярных кристаллов. Пластинчатые кристаллы первоначально образовывались в результате кристаллизации олигомеров, а затем через 1 час превращались в фибриллярные кристаллы за счет образования жгутообразных кристаллов. Молекулярная масса увеличивается за счет дальнейшей полимеризации в кристаллах. На основании этих результатов было исследовано получение фибриллярных кристаллов ПОАБ в одном сосуде путем полимеризации 4-ацетоксибензальдегида и 4-аминобензойной кислоты. Полимеризация при 180°C в течение 2 ч, а затем при 350°C в течение 6 ч позволила получить фибриллярные кристаллы с небольшим количеством ленточных кристаллов. Хотя побочная реакция образования последовательностей *n*-бензамида не была полностью подавлена, для получения фибриллярных кристаллов ПОАБ.

Методом растворения синтезированы новые ароматические полиазометины, содержащие 1,2,4-триазольный фрагмент посредством поликонденсации нового ароматического диамина, а именно 3,5-бис(4'-аминофенил)-4-(4''-метокси-2''-пентадецил фенил)1,2,4-триазол (VII) и изофталальдегид (IPA) или терефталальдегид (TPA) [17]. Три сополиазометина были также синтезированы из диамина (VII) и различных мольных пропорций (IPA+TPA). Собственная вязкость этих полимеров находилась в диапазоне от 0,13 до 0,23 дл/г в ДМФ, что указывает на умеренную молекулярную массу. Была протестирована растворимость этих полиазометинов, и эти полимеры растворялись в апротонных полярных растворителях, таких как ДМФ, ДМАц, НМП, ДМСО, из-за наличия метокси-заместителей и длинной алкильной цепи, т.е. пентадецильной группы.

На подвесном ароматическом кольце к цепи полимера. Термическую стабильность полимеров определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) в атмосфере азота при скорости нагрева 100°C/мин. Эти полимеры не показали какой-либо потери массы до

3700°C, тогда как температуры, при которых потеря массы полимеров составляла 10%, были в диапазоне 398-4250°C, что указывает на хорошую термическую стабильность. Температуры стеклования (T_g) этих полиазометинов определяли с помощью дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) в атмосфере азота при температуре и скорости нагрева 100°C/мин. Полимеры показали более низкие температуры стеклования в диапазоне 110-1250°C, благодаря наличию длинной алифатической пентадецильной группы, которая действует как внутренний пластификатор и позволяет избежать плотной упаковки полимерных цепей. Рентгеновский анализ структуры полимера показал аморфную природу: о чем свидетельствует широкая впадина в районе 2θ от 10 до 350.

Путем поликонденсации 3,6-диформил-9-бутилкарбазола с аддуктом *n,n'*-диаминодифенил (бензидин)/ β -циклодекстрином синтезирован новый ароматический полиазометин с ротаксановой архитектурой, содержащий блокирующую группу в каждой структурной единице [18].

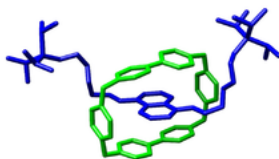


Рис. 1 Химическая структура ротаксана

По сравнению с полимерами, полученными в отсутствие β -циклодекстрина, этот полимер более гигроскопичен и растворим в полярных растворителях, таких как ДМФ и ДМСО. Данные ИК, ^1H -ЯМР, ГПХ и ДСК подтверждают наличие β -циклодекстрина в полимерной цепи. Измерения, выполненные с помощью гель-проникающей хроматографии для растворимого в ДМФ полиротаксана с основной цепью, показывают высокую молекулярную массу. Этот полимер представляет собой продукт светло-желтого цвета, его электропроводность достигает 10^{-9} См/см. Легирование йодом заметно увеличивает проводимость полупроводникового полиазометина оранжево-коричневого цвета с максимальной проводимостью 10^{-6} См/см.

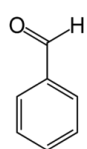
Синтез π -сопряженных полимеров экологически безопасным способом обычно является сложной задачей [19]. В этой работе авторы описывают синтез полиазометинов на основе диваниллина, которые получены из мономера потенциально биологического происхождения. Полимеризацию проводят за 5 мин при микроволновом облучении без металлического катализатора, единственным побочным продуктом является вода. Полиазометины на основе ванилина охарактеризованы методами SEC, TGA и UV-Vis спектроскопии. Модельные соединения были разработаны и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и УФ-Вид-спектроскопии. Исследование структуры и свойств азометинов на основе ванилина, использованных в качестве моделей, позволило однозначно подтвердить E-конфигурацию и подчеркнуть перекрестно-сопряженную природу полимеров на основе диваниллина.

Поликонденсацией диэтилентриамина, 1,2-диаминопропана и *o*-диаминобензола с 5a,10b-дигидробензофуоро синтезированы три новых полишиффовых основания [2,3-b]бензофуран-2,9-дикарбальдегид [20]. Полимеры характеризуются по их FTIR-спектрам и ^1H -ЯМР-спектрам. Зависимость термостабильности этих полимеров от их химической структуры изучали методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Их среднюю молекулярную массу определяли по

ГПК. Эти базовые полимеры Шиффа растворимы в обычных органических растворителях. Комплекс меди с полиоснованием Шиффа был приготовлен и охарактеризован методами FTIR и UV/vis. Полимерный хелат нерастворим в обычных органических растворителях.

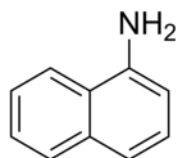
В работе [21] соединения Шиффовых оснований были синтезированы конденсацией 3,5-диаминобензойной кислоты и 4,4'-диаминобензилита с салициловым альдегидом, *o*-ванилином, 4-гидроксибензальдегидом и 2-гидрокси-1-нафталальдегидом. Полученные мономеры были превращены в полифенольные разновидности путем окислительной поликонденсации в водно-щелочной среде с использованием NaOCl в качестве окислителя. В оптимальных условиях реакции выход 3,5-бис((2-гидроксинафталин-1-ил)метиленамино)бензойной кислоты составил 69%. Структуру мономеров и полимеров подтверждали методами FTIR, УФ-видимого (УФ-видимого), ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР анализов. Данные ЯМР ¹H и ¹³C показали, что полимеризации предшествуют C–C и C–O сочетания мономерных звеньев (фениленовой и оксифениленовой групп). Молекулярно-массовое распределение продукта определяли методом эксклюзионной хроматографии. Среднечисловая молекулярная масса (M_n), средневесовая молекулярная масса (M_w) и индекс полидисперсности P-4,4'-DABAVA составляли 20 970, 15 420 г/моль и 1,36 для окислителя NaOCl соответственно. Электрохимическое поведение ВЗМО, НСМО и энергетические щели (E_g) исследовали с использованием стеклоуглеродного электрода в качестве рабочего электрода. Оптические запрещенные зоны E_g были измерены в УФ- и видимой области спектра. Оценены твердотельные электропроводности синтезированных полифенолов как в легированном, так и в нелегированном состояниях, показавшие, что проводимость P-3,5-DABAHNA лучше, чем у других полимеров. Оптические свойства исследовали с помощью УФ-ВИД и флуоресцентного анализа. Максимальная интенсивность флуоресценции была получена у раствора P-3,5-DABAVA.

В наших исследованиях [22-30] были синтезированы ароматические основания Шиффа на основе:



бензальдегид

и

 α -нафтиламин

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

В дальнейшем полученные азометины были использованы в качестве мономеров для синтеза полиоснований Шиффа, а также были изучены потенциальные области их практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daleilo G.F., Strazik W.F., Feigl D., Schoeing R. Polymeric Schiff Bases. XVII. Azomethine Copolymers / Daleilo G.F., Strazik W.F., Feigl D., Schoeing R. // Journal of Macromolecular Science. Part A. Chemistry. - 1968. - Vol. 2. - No 8. - Pp. 1457-1492
2. Daleilo G.F., Crivello J.V., Schoeing R., Huemmer T. Polymeric Schiff Bases. II. The Synthesis of Azomethines by a Continuous Azeotropic Method / Daleilo G.F., Crivello J.V., Schoeing R., Huemmer T. // Journal of Macromolecular Science. Part A. Chemistry. - 1967. - Vol. 1. - No 7. - Pp. 1251-1258
3. Pat. 3518970. US. 1970. Direct synthesis of polymeric schiff bases from two amines and two aldehydes / Alelio G. /
4. Yeldir E.K. Synthesis of Poly(azomethine) Containing Sulfonic Acid Unit Oxygen and Sulphur Bridged: Investigation of Its Thermal, Optical and Electrochemical Properties / Yeldir E.K. // Celal Bayar University Journal of Science. - 2022. - Vol. 18. - No 2. - Pp. 185-191
5. Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers / Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V. // Designed Monomers and Polymers. - 2019. - Vol. 19. - No 1. - Pp. 1-11
6. Kaya I., Kolcu F., Satilmi S., Yazicioglu Z. Synthesis and characterization of fluorescent polyphenols anchored Schiff bases via oxidative polycondensation / Kaya I., Kolcu F., Satilmi S., Yazicioglu Z. // Materials Science Poland. - 2018. - Vol. 36. - No 4. - Pp. 584-596
7. Adnan M., Abid M., Saleh A. Synthesis and identification of polymeric phenolic Schiff bases containing azobenzene, of Mn (II) complex / Adnan M., Abid M., Saleh A. // Arabian Journal of Chemistry. - 2019. - No 2. - Pp. 1-13
8. Mormann W., Brocher M. Liquid crystalline thermosets by polymerization of mesogenic azomethine based diepoxides-influence of reaction rate on phase behavior / Mormann W., Brocher M. // Polymer. - 1999. - Vol. 40. - No 1. - Pp. 193-198
9. Al-Janabi O., Foot P., Spearman P. Synthesis and Characterisation of Novel Thiophene Based Azomethine Polymers and Study of Their Liquid Crystalline, Electrochemical and Optoelectronic Properties / Al-Janabi O., Foot P., Spearman P. // Polymers and Polymer Composites. - 2017. - Vol. 25. - No 5. - Pp. 345-362
10. Ohtani Sh., Nakamura M., Gon M., Tanaka K. Synthesis of fully-fused bisboron azomethine complexes and their conjugated polymers with solid-state near-infrared emission Ohtani Sh., Nakamura M., Gon M., Tanaka K. // Chem. Commun. - 2020. - Vol. 56. - No 48. - Pp. 6575-6578
11. Yen H-J., Sheng G. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties / Yen H-J., Sheng G. // Organic Electronics. - 2010. - Vol. 11. - No 2. - Pp. 299-310
12. Dumbrava O., Popovici D., Vasincu D., Popa O. Impact of the Liquid Crystal Order of Poly(azomethine-sulfone)s on the Semiconducting Properties Dumbrava O., Popovici D., Vasincu D., Popa O. // Polymers (Basel). - 2022. - Vol. 14. - No 7. - Pp. 1487-1492

13. Sheng L., Hung Y.L., Hsieh Y., Yang Y. Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor–acceptor triphenylamine moieties / Sheng L., Hung Y.L., Hsieh Y., Yang Y. // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. - 2007. - Vol. 45. - No 21. - Pp. 4921-4932
14. Vasanthi B., Ravikumar L. Synthesis and Characterization of Poly(azomethine ester)s with a Pendent Dimethoxy Benzylidene Group / Vasanthi B., Ravikumar L. // *Open Journal of Polymer Chemistry*. - 2013. - Vol. 3. - No 3. - Pp. 1-8
15. Akelah A., Masoud M., Kandil S. Studies on some monomeric and polymeric Schiff bases derived from 5-vinylsalicylaldehyde derivatives and their metal complexes / Akelah A., Masoud M., Kandil S. // *Indian Journal of Chemistry*. - 1986. - Vol. 25A. - Pp. 918-922
16. Gong J., Yakushi Y., Uchida T., Yamazaki Sh. One-pot preparation of aromatic poly(azomethine ester) fibrillar crystals using reaction-Induced crystallization / Gong J., Yakushi Y., Uchida T., Yamazaki Sh. // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. - 2011. - Vol. 49. - No 1. - Pp. 127-137
17. Tamboli A.B., Tupsamindar N.A., Maldar N.N. Synthesis and Characterization of Aromatic Polyazomethines Containing 1,2,4-Triazole Moiety / Tamboli A.B., Tupsamindar N.A., Maldar N.N. // *International Journal of Engineering Science Invention*. - 2017. - No 2. - Pp. 12-22
18. Farcas A., Grigoras M. Synthesis and Characterization of a Fully Aromatic Polyazomethine with Main Chain Rotaxane Architecture / Farcas A., Grigoras M. // *High Performance Polymers*. - 2001. - Vol. 13. - No 3. - pp. 201-210
19. Giraud L., Greiler S., Grau E., Garel L. Synthesis and Characterization of Vanillin-Based π -Conjugated Polyazomethines and Their Oligomer Model Compounds / Giraud L., Greiler S., Grau E., Garel L. // *Molecules*. - 2022. - Vol. 27. - No 13. - Pp. 4138-4143
20. Sarali M., Entezami A. Synthesis and Characterization of Poly Schiff Bases Derived from 5a,10b-Dihydrobenzofuro [2,3-b] benzofuran-2,9-dicarbaldehyde with Various Diamines / Sarali M., Entezami A. // *Iranian Polymer Journal*. - 2003. - Vol. 12. - No 1. - Pp. 43-50
21. Senol D., Kaya I. Synthesis and characterization of aromatic compounds containing imine and amine groups via oxidative polycondensation / Senol D., Kaya I. // *Designed Monomers and Polymers*. - 2014. - Vol. 17. - No 6. - Pp. 557-575
22. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Применение оснований Шиффа в качестве ингибиторов коррозии / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // *Вестник КНИИ РАН*. - 2023. - No 3. - Pp. 38-47
23. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Применение азометинов в качестве ингибиторов коррозии / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // *Мир нефтепродуктов*. - 2023. - No 6. - Pp. 15-21
24. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Биологически активные металло-комплексы оснований Шиффа / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // *Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета*. - 2023. - No 3. - Pp. 107-115
25. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Основные области применения азометинов / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // *Вестник КНИИ РАН*. - 2023. - No 4. - Pp. 71-79

26. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Синтез и области применения ароматических азометинов (Мини-обзор) / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // Известия Тульского Государственного Университета. Серия Естественные науки. - 2023. - No 4. - Pp. 3-11.

27. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Области применения азометиновых соединений / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. - 2023. - No 3. - Pp. 116-121

28. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Применение оснований Шиффа в качестве биологически активных веществ / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. - 2023. - No 4. - Pp. 50-60

29. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Основания Шиффа (азометины): свойства и области применения / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. - 2023. - No 4. - Pp. 120-125

30. Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. Главные направления промышленного применения азометиновых производных / Мехдиева Л.А., Мамедова П.Ш., Бабаев Э.Р. // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. - 2023. - No 4. - Pp. 126-133

REFERENCES

1. Daleilo G.F., Strazik W.F., Feigl D., Schoeing R. Polymeric Schiff Bases. XVII. Azomethine Copolymers / Daleilo G.F., Strazik W.F., Feigl D., Schoeing R. // Journal of Macromolecular Science. Part A. Chemistry. - 1968. - Vol. 2. - No 8. - Pp. 1457-1492

2. Daleilo G.F., Crivello J.V., Schoeing R., Huemmer T. Polymeric Schiff Bases. II. The Synthesis of Azomethines by a Continuous Azeotropic Method / Daleilo G.F., Crivello J.V., Schoeing R., Huemmer T. // Journal of Macromolecular Science. Part A. Chemistry. - 1967. - Vol. 1. - No 7. - Pp. 1251-1258

3. Pat. 3518970. US. 1970. Direct synthesis of polymeric schiff bases from two amines and two aldehydes / Alelio G. /

4. Yeldir E.K. Synthesis of Poly(azomethine) Containing Sulfonic Acid Unit Oxygen and Sulphur Bridged: Investigation of Its Thermal, Optical and Electrochemical Properties / Yeldir E.K. // Celal Bayar University Journal of Science. - 2022. - Vol. 18. - No 2. - Pp. 185-191

5. Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers / Kobzar Y.L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V. // Designed Monomers and Polymers. - 2019. - Vol. 19. - No 1. - Pp. 1-11

6. Kaya I., Kolcu F., Satilmi S., Yazicioglu Z. Synthesis and characterization of fluorescent polyphenols anchored Schiff bases via oxidative polycondensation / Kaya I., Kolcu F., Satilmi S., Yazicioglu Z. // Materials Science Poland. - 2018. - Vol. 36. - No 4. - Pp. 584-596

7. Adnan M., Abid M., Saleh A. Synthesis and identification of polymeric phenolic Schiff bases containing azobenzene, of Mn (II) complex / Adnan M., Abid M., Saleh A. // Arabian Journal of Chemistry. - 2019. - No 2. - Pp. 1-13

8. Mormann W., Brocher M. Liquid crystalline thermosets by polymerization of mesogenic azomethine based diepoxides-influence of reaction rate on phase behavior / Mormann W., Brocher M. // *Polymer*. - 1999. - Vol. 40. - No 1. - Pp. 193-198

9. Al-Janabi O., Foot P., Spearman P. Synthesis and Characterisation of Novel Thiophene Based Azomethine Polymers and Study of Their Liquid Crystalline, Electrochemical and Optoelectronic Properties / Al-Janabi O., Foot P., Spearman P. // *Polymers and Polymer Composites*. - 2017. - Vol. 25. - No 5. - Pp. 345-362

10. Ohtani Sh., Nakamura M., Gon M., Tanaka K. Synthesis of fully-fused bisboron azomethine complexes and their conjugated polymers with solid-state near-infrared emission Ohtani Sh., Nakamura M., Gon M., Tanaka K. // *Chem. Commun.* - 2020. - Vol. 56. - No 48. - Pp. 6575-6578

11. Yen H-J., Sheng G. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties / Yen H-J., Sheng G. // *Organic Electronics*. - 2010. - Vol. 11. - No 2. - Pp. 299-310

12. Dumbrava O., Popovici D., Vasincu D., Popa O. Impact of the Liquid Crystal Order of Poly(azomethine-sulfone)s on the Semiconducting Properties Dumbrava O., Popovici D., Vasincu D., Popa O. // *Polymers (Basel)*. - 2022. - Vol. 14. - No 7. - Pp. 1487-1492

13. Sheng L., Hung Y.L., Hsieh Y., Yang Y. Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor-acceptor triphenylamine moieties / Sheng L., Hung Y.L., Hsieh Y., Yang Y. // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. - 2007. - Vol. 45. - No 21. - Pp. 4921-4932

14. Vasanthi B., Ravikumar L. Synthesis and Characterization of Poly(azomethine ester)s with a Pendent Dimethoxy Benzylidene Group / Vasanthi B., Ravikumar L. // *Open Journal of Polymer Chemistry*. - 2013. - Vol. 3. - No 3. - Pp. 1-8

15. Akelah A., Masoud M., Kandil S. Studies on some monomeric and polymeric Schiff bases derived from 5-vinylsalicylaldehyde derivatives and their metal complexes / Akelah A., Masoud M., Kandil S. // *Indian Journal of Chemistry*. - 1986. - Vol. 25A. - Pp. 918-922

16. Gong J., Yakushi Y., Uchida T., Yamazaki Sh. One-pot preparation of aromatic poly(azomethine ester) fibrillar crystals using reaction-Induced crystallization / Gong J., Yakushi Y., Uchida T., Yamazaki Sh. // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. - 2011. - Vol. 49. - No 1. - Pp. 127-137

17. Tamboli A.B., Tupsamindar N.A., Maldar N.N. Synthesis and Characterization of Aromatic Polyazomethines Containing 1,2,4-Triazole Moiety / Tamboli A.B., Tupsamindar N.A., Maldar N.N. // *International Journal of Engineering Science Invention*. - 2017. - No 2. - Pp. 12-22

18. Farcas A., Grigoras M. Synthesis and Characterization of a Fully Aromatic Polyazomethine with Main Chain Rotaxane Architecture / Farcas A., Grigoras M. // *High Performance Polymers*. - 2001. - Vol. 13. - No 3. - pp. 201-210

19. Giraud L., Greiler S., Grau E., Garel L. Synthesis and Characterization of Vanillin-Based π -Conjugated Polyazomethines and Their Oligomer Model Compounds / Giraud L., Greiler S., Grau E., Garel L. // *Molecules*. - 2022. - Vol. 27. - No 13. - Pp. 4138-4143

20. Sarali M., Entezami A. Synthesis and Characterization of Poly Schiff Bases Derived from 5a,10b-Dihydrobenzofuro [2,3-b] benzofuran-2,9-dicarbaldehyde with Various Diamines / Sarali M., Entezami A. // *Iranian Polymer Journal*. - 2003. - Vol. 12. - No 1. - Pp. 43-50

21.Senol D., Kaya I. Synthesis and characterization of aromatic compounds containing imine and amine groups via oxidative polycondensation / Senol D., Kaya I. // *Designed Monomers and Polymers*. - 2014. - Vol. 17. - No 6. - Pp. 557-575

22.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Application of Schiff bases as corrosion inhibitors / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the KNII RAS*. - 2023. - No. 3. - Pp. 38-47

23.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. The use of azomethines as corrosion inhibitors / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *World of petroleum products*. - 2023. - No. 6. - Pp. 15-21

24.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Biologically active metal complexes of Schiff bases / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. - 2023. - No. 3. - Pp. 107-115

25.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Main areas of application of azomethines / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the KNII RAS*. - 2023. - No. 4. - Pp. 71-79

26.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Synthesis and applications of aromatic azomethines (Mini-review) / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *News of Tula State University. Series Natural Sciences*. - 2023. - No. 4. - Pp. 3-11.

27.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Areas of application of azomethine compounds / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. - 2023. - No. 3. - Pp. 116-121

28.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Application of Schiff bases as biologically active substances / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. - 2023. - No. 4. - Pp. 50-60

29.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Schiff bases (azomethines): properties and applications / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. - 2023. - No. 4.- Pp. 120-125

30.Mekhdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. Main directions of industrial application of azomethine derivatives / Mehdiyeva L.A., Mammadova P.Sh., Babayev E.R. // *Bulletin of the Bashkir State Pedagogical University*. - 2023. - No. 4. - Pp. 126-133

ОСНОВНЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТИОЛ - ИНОВЫХ РЕАКЦИЙ (ОБЗОР)

© Гурбанова Фидан Сахиб гызы (а), Гасанов Ариф Гасан оглу (b),
Гусейнов Гасым Зульфали оглу (с), Алиева Садагат Талат гызы (d)

- (a) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, н.с., fidannkpi@gmail.com, г. Баку
- (b) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, доктор химических наук, зав. лабораторией, aqasanov@mail.ru, г. Баку.
- (c) Кафедра «Нефтехимия» Бакинского Государственного Университета, доктор химических наук, профессор, старший преподаватель, qasym_Huseynov@mail.ru, г. Баку
- (d) Лаборатория «Циклоолефины» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, aliyeva_50@mail.ru, г. Баку.

Аннотация. В представленной статье рассмотрены результаты исследований в области тиол-иновых реакций. Показаны основные области применения этих реакций, в частности в реакциях клик-химии и полимеризационных процессах. Отмечены важнейшие направления применения продуктов тиол-иновых реакций – алкенилсульфидов.

Ключевые слова: тиол-иновая реакция, меркаптаны, алкины, алкенилсульфиды, полимеризационные процессы, клик-химия.

MAIN AREAS OF APPLICATION OF THIOL-YNE REACTIONS (REVIEW)

© **Gurbanova Fidan Sahib (a), Hasanov Arif Hasan (b),
Huseynov Gasym Zulfali (c), Aliyeva Sadagat Talat (d)**

- (a) doctoral student, researcher of laboratory "Cycloolefins" IPCP, Ministry of Science and Education of Azerbaijan, fidannkpi@gmail.com, Azerbaijan, Baku.
- (b) doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory "Cycloolefins" IPCP. Ministry of Science and Education of Azerbaijan, aqasanov@mail.ru, Azerbaijan, Baku.
- (c) doctor of chemical sciences, professor, senior lecturer at the department of Petrochemistry, Baku State University, qasym_Huseynov@mail.ru, Azerbaijan, Baku.
- (d) candidate of chemical sciences, senior researcher of laboratory "Cycloolefins" IPC,P Ministry of Science and Education of Azerbaijan, aliyeva_50@mail.ru, Azerbaijan, Baku.

Annotation. This article discusses the results of research in the field of thiol-yne reactions. The main areas of application of these reactions are shown, in particular in click chemistry reactions and polymerization processes. The most important areas of application of the products of thiol-yne reactions – alkenyl sulfides - are noted.

Key words: thiol-yne reaction, mercaptans, alkynes, alkenyl sulfides, polymerization processes, click chemistry.

Тиол-иновая реакция представляет собой органическую реакцию между тиолом и алкином, продуктом которой является алкенилсульфид. Впервые о реакции было сообщено в 1949 году с использованием тиоуксусной кислоты в качестве реагента. Она используется в клик-химии и в полимеризации, особенно с дендримерами (рис. 1).

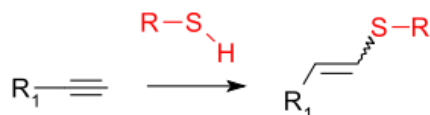


Рис. 1. Схема тиол-иновых реакций

Эта реакция присоединения анти-Марковниковского типа обычно осуществляется радикальным инициатором или УФ-облучением и протекает через сульфанильные радикалы. При моноприсоединении образуется смесь (*E/Z*)-алкенов. В этой работе нами рассмотрены основные области применения реакции тиол-инового типа. Так, в работе [1] сообщается о синтезе двух пористых сверхсшитых полимеров посредством тиол-иновой реакции с жесткими тетраэдрическими и псевдооктаэдрическими основными структурами. Измерения сорбции газообразным азотом при 77 К выявили площадь поверхности по БЭТ до 650 м²/г. Эти сетки также показали высокую термическую стабильность, а также нерастворимость в обычных органических растворителях.

Реакция присоединения 1,4-конъюгата между активированными алкинами или ацетиленовыми акцепторами Михаэля и нуклеофилами (нуклеофильная реакция Михаэля) является исторически ценным органическим преобразованием [2]. Несмотря на общую полезность и эффективность, результаты могут широко варьироваться и часто тесно зависят от конкретных условий реакции. Тем не менее, благодаря усовершенствованиям в дизайне реакций, включая разработку катализаторов и расширение области применения субстратов за счет включения большего количества электрофильных алкинов, теперь многие примеры имеют характеристики, соответствующие клик-химии. Хотя в этих конъюгатных присоединениях могут участвовать несколько видов нуклеофилов, обычно используются повсеместно встречающиеся нуклеофилы, такие как тиолы, амины и спирты, и, следовательно, они являются одними из наиболее хорошо развитых. В течение многих лет эти конъюгатные добавки в основном относились к органической химии, но в последние несколько десятилетий их использование распространилось на другие области, такие как биоорганическая химия и химия полимеров. В этих областях они особенно полезны для реакций биоконъюгации и ступенчатой полимеризации соответственно из-за их превосходной эффективности, ортогональности и реакционной способности в окружающей среде. Ожидается, что эта реакция будет проявляться во все более различающихся настройках приложений, поскольку она продолжает проявляться в виде реакции клик-химии.

Отмечается, что клик-химия менее чем за десять лет привлекла значительное внимание благодаря своим уникальным преимуществам, таким как простые условия, высокая эффективность реакции, высокий выход, легкая последующая обработка и высокая селективность в отношении получаемых продуктов [3]. В последнее время, как новая и эффек-

тивная реакция щелчка, химия тиол-ен/ин-клика вызвала большой интерес и, вероятно, станет основным направлением развития клик-химии. С другой стороны, синтез высокоэффективных функциональных полимерных материалов является одной из горячих тем исследования новых материалов. В этом обзоре авторы представляют характеристики, преимущества и механизм реакции химии тиол-ен/ин-клика. Освещены успехи исследований химии тиол-ен/ин-клика в синтезе функциональных полимеров с упором на синтез линейных, сверхразветвленных, сшитых и других типов функциональных полимеров с помощью этого метода. Также подробно обсуждаются особенности мономеров, особенности продуктов и потенциальное применение различных типов функциональных полимерных материалов, синтезированных реакцией тиол-ен/ин-клика.

В обзоре [4] освещаются недавние применения тиол-иновой реакции в синтезе и модификации полимеров, а также приводятся некоторые репрезентативные примеры ее применения в низкомолекулярной (био)органической химии. Дается краткое введение в историю тиол-иновой реакции с последующим описанием механизма обычного радикально-опосредованного проявления реакции. За этим следует обзор его использования в синтезе и модификации сетки/геля в качестве инструмента для синтеза полимеров и модификации сополимеров; его применимость при получении дендримеров и сверхразветвленных полимеров и, наконец, то, как его использовали в качестве инструмента для модификации и функционализации поверхности.

Актуальной темой являются исследования по использованию реакции тиол-енового клика для синтеза серосодержащих полимеров с топологической структурой и расширенными функциональными свойствами. Однако применение тиол-иновой реакции при получении функциональных полимеров ограничено, и тиол-иновая клик-полимеризация требует дальнейшего развития [5]. В этом обзоре авторы суммировали недавние исследования по использованию тиол-иновой клик-полимеризации для синтеза полимеров с топологической структурой. Серосодержащие полимеры были легко получены фото- и термоинициируемой, амин-опосредованной и катализируемой переходными металлами тиол-ин-клик-полимеризацией. Эти полимеры перспективны для использования в качестве средств доставки лекарств, оптических материалов с высоким показателем преломления, фотоэлектрических материалов, биоматериалов и т. д.

Радикально опосредованная тиол-ин полимеризация дополняет более известные тиол-ен радикальные полимеризационные процессы, с дополнительным преимуществом расширенной функциональности [6].

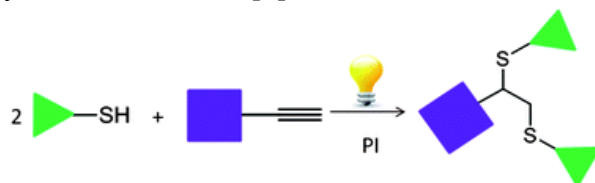


Рис. 2. Схема тиол-иновой полимеризации

Полимеризация «тио-клик» представляет собой хорошо расширенную концепцию клик-полимеризации [7]. Среди клик-полимеризаций тиол-ин-клик-полимеризация менее развита и все еще находится на начальной стадии. Как правило, для катализа тиол-ин-клик-полимеризации необходимы УФ-свет, повышенная температура, амины или комплексы переходных металлов, что значительно усложняет экспериментальную операцию

и ограничивает ее применение. В этой работе была разработана простая и мощная тиол-ин-клик-полимеризация, которую можно проводить в очень мягких условиях без использования внешнего катализатора. Простое смешивание ароматических диенов и дитиолов с эквивалентным молярным соотношением в ТГФ при 30°C легко приводит к получению растворимых поли(винилсульфидов) с регулярной функциональной структурой с высокими молекулярными массами (M_w до 85 200) с отличными выходами (до 97%) уже через 2 часа. Кроме того, не обнаружено продукта двойного присоединения этинильной группы. Эта безкатализаторная тиол-ин-клик-полимеризация значительно упростила условия реакции и облегчает получение функциональных материалов, применяемых в различных областях.

Являясь неотъемлемой частью клик-химии, тиол-иновые реакции имеют большое значение в синтезе органических веществ и материалов [8]. Тем не менее, эффективных стратегий реакций тиолов с внутренними алкинами с отличным регио- и стереоконтролем все еще недостаточно. В этой работе авторы сообщают о регио- и стереоспецифическом гидротииолировании богатых электронами тиоалкинов, которому способствует добавка органического основания, которое может протекать чрезвычайно быстро в атмосфере окружающей среды и при комнатной температуре, давая продукты β -*транс*-присоединения с почти количественными выходами. Предполагается, что двойная природа атома серы в привлечении и отдаче электронов имеет решающее значение для определения регио- и стереоспецифичности. Эта система толерантна к широкому спектру тиолов и тиоалкинов и демонстрирует большой потенциал в синтезе полимеров. В сочетании с его превосходными характеристиками в различных экологически безопасных растворителях, особенно в смесях воды и диметилсульфоксида, которые обычно используются в биологических исследованиях, ожидается применение этой недавно созданной реакции щелчка в различных областях.

Нефть содержит большое количество гетероатомных соединений, но сегодня большинство из них не используются эффективно. Постоянное развитие концепции устойчивого развития требует переосмысления использования ископаемых ресурсов с улучшенной химической полезностью. Для инициирования исследований, направленных на вовлечение активных соединений нефти в химические превращения, необходим новый аналитический метод обнаружения продуктов [9]. В этой работе авторы изучают клик-реакцию тиолов с алкинами, приводящую к образованию α -винилсульфидов непосредственно в нефтяной среде. Реакцию проводили с использованием катализатора (IMes)Pd(acac)Cl, который продемонстрировал толерантность к компонентам нефти. В данном исследовании концентрация тиолов колебалась от 1 М до 0,01 М (от 8% до 0,1%). Для обнаружения продуктов в низких концентрациях использовали специальный алкин, меченный имидазольным фрагментом. Такой подход позволил наблюдать образование винилсульфидов методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS), что дает возможность для дальнейшей оптимизации условий реакции и будущих разработок по прямому участию компонентов нефти в химических реакциях.

Макроциклы очаровывают ученых уже более полувека благодаря своей эстетически привлекательной структуре и широкому использованию в химических, материальных и биологических исследованиях. Однако эффективное приготовление макроциклов остается постоянной проблемой исследований в органическом синтезе из-за высоких энтро-

пийных потерь, связанных с процессом замыкания цикла [10]. В этой работе авторы сообщают о фотокатализируемой тиол-иновой реакции щелчка для создания разнообразных серосодержащих макроциклов (до 35-членного кольца) и линейных C2-связанных 1,2-(SS/SP/SN) функционализированных молекул, начиная с простейшего алкина, ацетилен. Предварительные механистические эксперименты подтверждают процесс радикально-полярного кроссоверного дигидроотиолирования, опосредованный видимым светом. Эта простая в эксплуатации реакция также пригодна для синтеза металлоорганических комплексов, бис-сульфоксидного лиганда и плевомутилинового антибиотика тиамулина, что обеспечивает практический путь синтеза ценных соединений из исходного газообразного ацетилена.

Гидроотиолирование активированных алкинов представляется привлекательным и мощным способом функционализации тиолов, несущих катехолы [11]. Реакции способствовал гетерогенный катализатор, состоящий из наночастиц меди, нанесенных на TiO_2 (CuNPs/ TiO_2) в 1,2-дихлорэтаноле (1,2-DCE) при нагревании при 80°C . Катализатор можно было восстановить и повторно использовать в трех последовательных циклах, что показало небольшое снижение его каталитической активности. Производные тиола, несущие катехоловые фрагменты, полученные путем универсального присоединения по Михаэлю, подвергались взаимодействию с различными активированными алкинами, такими как метилпропионат, пропиоловая кислота, пропиоламид или 2-этинилпиридин. Показано, что в большинстве изученных случаев реакция регио- и стереоселективна по отношению к антимаковниковскому Z-винилсульфиду. Наконец, некоторые полученные производные катехола были протестированы в качестве лигандов при получении наночастиц координационного полимера, используя преимущества их различных координационных центров с такими металлами, как железо и кобальт.

Разработки в области химии синтетических полимеров направлены на удовлетворение огромного спроса на создание эффективных, высокопроизводительных и простых в эксплуатации химических методов, которые можно легко адаптировать к макромолекулярному уровню [12]. В этом отношении реакции на основе тиолов были обновлены за последние два десятилетия и широко используются в химии полимеров. Среди них большой интерес приобрели тиол-иновые реакции из-за высокой скорости реакции с образованием сложных макромолекулярных структур, таких как линейные/нелинейные полимеры и сетчатые структуры, причем реакции могут протекать как в органических, так и в водных средах. Что еще более важно, тиол-иновые реакции могут протекать как по нуклеофильному, так и по радикальному пути, что открывает замечательные возможности регулирования синтеза полимеров для желаемых применений. В настоящее время нуклеофильные тиол-иновые реакции часто используются на макромолекулярном уровне, поскольку реакции просто запускаются с помощью основания или протекают в слабоосновных средах, не требуя какого-либо внешнего регулятора (т.е. тепла и света). Более того, недавние исследования показали, что нуклеофильные тиол-иновые реакции не только обеспечивают еще более быструю полимеризацию, но также приводят к быстрому конструированию гидрогелей с уникальными свойствами и подготовке реакций динамического обмена связью на основе тиол-алкиноновых реакций. В этой обзорной статье разработанные нуклеофильные тиол-иновые реакции были обобщены с точки зрения синтеза, модификации и применения.

Показано [13], что реакция образования связи углерод-сера имеет первостепенное значение для проектирования функционализированных материалов, а также для биохимических применений. Использование дорогих катализаторов на основе металлов и последующее загрязнение примесями металлов являются серьезными недостатками существующих методологий. В этой работе авторы описывают первый экологически чистый безметалловый фотоокислительно-восстановительный путь реакции тиол-инового клика. При использовании эозина Y в качестве дешевого и легкодоступного катализатора продукты сочетания C–S были получены с высокими выходами (до 91%) и превосходной селективностью (до 60 : 1). Был разработан фотореактор, напечатанный на 3D-принтере, для создания массивов параллельных реакций со стабилизацией температуры для улучшения производительности каталитической системы.

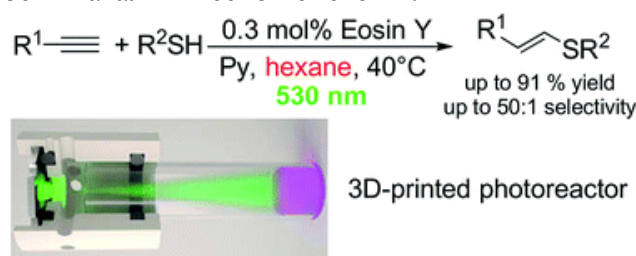


Рис. 3. Реакция тиол-инового клика в присутствии фотореактора (3D-принтер)

Исследования по использованию реакции тиол-енового клика для синтеза серосодержащих полимеров с топологическим строением и современными технологиями достаточно хорошо изучены на современном этапе. Однако применение тиол-иновой реакции при получении функционального полимера остается нерешенным вопросом и тиол-иновая клик-полимеризация требует дальнейшего развития [14]. В этом обзоре авторы суммировали недавние исследования по использованию тиол-иновой клик-полимеризации для синтеза полимеров с топологической структурой. Серосодержащие полимеры были легко получены фото- и термоинициируемой, опосредованной амином и катализируемой переходными металлами тиол-иновой клик-полимеризацией. Эти полимеры перспективны для использования в качестве средств доставки лекарств, оптических материалов с высоким показателем преломления, фотоэлектрических материалов, и биоматериалов и т. д.

Радикально-опосредованная фотополимеризация тиол-ина используется для формирования сильно сшитых полимерных сетей [15]. 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, от-

клоняясь от классической зависимости квадратного корня, предсказанной для прекращения, происходящего исключительно за счет бимолекулярных реакций. Тетрафункциональный тиол подвергался 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 пост-полимеризационную модификацию остаточных реакционноспособных групп для получения материалов с уникальными физическими и химическими свойствами.

Сообщается [16], что тиол-реакционный линейный полиуретан синтезирован из винилсульфидсодержащего диола и коммерческого диизоцианата. Диол был получен из 10-ундецинола, жирного соединения, полученного из алкина, с использованием гидротиирования в качестве ключевой стадии реакции. 10-Ундецинол получали восстановлением метилового эфира 10-ундециновой кислоты, который получали последовательным бромированием, дегидробромированием соответствующей алкеновой жирной кислоты. Показано, что модификация раствора и поверхностного полимера флуоресцентным тиолом прошла успешно.

Разработана новая методология отверждения, основанная на сочетании тиолиновой и тиол-эпоксидной клик-реакций [17]. Процесс отверждения состоит из первой фотоиницируемой тиол-иновой реакции, за которой следует термический тиол-эпоксидный процесс. В качестве алкинового субстрата синтезирован новый сверхразветвленный поли(этиленимин) с пропаргильными концевыми группами (ПЭИин) реакцией коммерческого поли(этиленимина) (ПЭИ) и глицидилпропаргилового эфира. Эволюцию отверждения различных смесей ПЭИина и диглицидилового эфира бисфенола А (ДГЭБА) со стехиометрическим количеством тетратиола (ПЭТМП) контролировали с помощью ДСК. Новые гибридные материалы были охарактеризованы методами термомеханического анализа, термогравиметрии и электронной микроскопии и сравнены с чистыми тиолиновыми и тиол-эпоксидными материалами. T_g s полностью отвержденных материалов увеличивается с увеличением доли эпоксиды в рецептуре. Тиол-иновая сетка улучшает пластичность разрушения материалов.

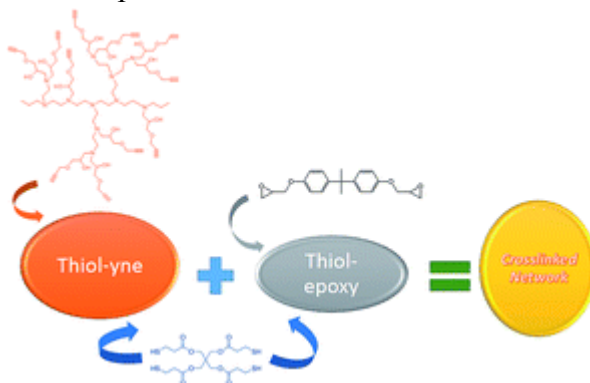


Рис. 4. Схема образования тиол-инового полимера

Авторы работы [18] сообщают о высокоэффективном подходе к получению дендримеров, используя преимущества ортогональной характеристики присоединения аза-Майкла и тиол-иновых реакций. Дендример пятого поколения был синтезирован в пять стадий без процедур защиты/активации. Реакции протекают в щадящих условиях, без по-

бочных продуктов, а целевые продукты легко очищаются экстракцией или осаждением без хроматографии. Структуру дендримеров каждого поколения охарактеризовали с помощью ЯМР-спектроскопии, эксклюзионной хроматографии и масс-спектрометрии. Полученные дендримеры могут иметь периферийные аминные или алкиновые группы. Авторы продемонстрировали, что эти группы можно использовать для избирательного и специфического конъюгирования с различными функциональными группами.

Тиол-ен и тиол-ин реакции исследуются как эффективные пути к быстрому производству разнообразных монодисперсных макропористых и непористых функциональных шариков [19]. В прямом методе полимер-шарики, содержащие амин, гидроксил и карбоксил группы были получены реакцией тетрафункционального тиола с рядом моно- и/или многофункциональных -енов/-инов, содержащих желаемый функционал группы. тиол-ен и тиол-ин реакции проводились в простом самодельном микрофлюидном устройстве, использующем тиол-ен/ин мономеры в соотношении 1:1 тиола к π-связи. Пористые функциональные шарики были приготовлены с использованием мономера в сочетании с фотоинициатором. Оптические и сканирующая электронная микроскопия изображения продемонстрировали монодисперсность шариков сферической формы размером от 210 до 600 мкм. Шарики были охарактеризованы с точки зрения температуры стеклования, измерения площади поверхности и состава. Доступная амин- и гидроксил-загрузка в гранулах составляет от 0,23 до 0,69 ммоль/г и от 0,24 до 0,64 ммоль/г соответственно, как определено экспериментально. Данная работа демонстрирует применимость тиол-ен и тиол-ин реакций в микрофлюиде как мощный инструмент для быстрого создания функциональных шариков для различных применений.

В работе [20] был разработан мягкий, эффективный и простой метод с использованием видимого света для создания 1,2-диарилвинилсульфидов в условиях без катализаторов и добавок. Образование небольших количеств тиольных радикалов под воздействием видимого света позволяет синтезировать 1,2-диарилвинилсульфиды с хорошим выходом и отличной толерантностью к функциональным группам.

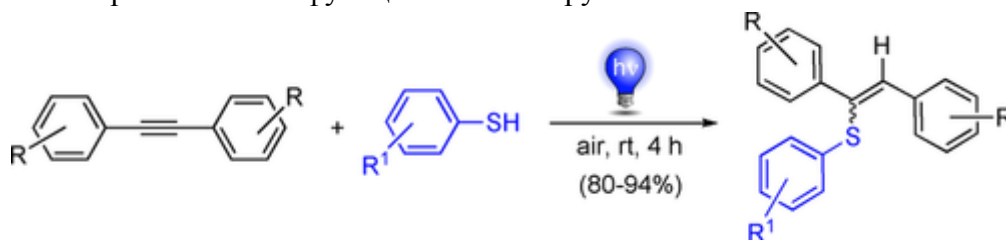


Рис. 5. Синтез 1,2-диарилвинилсульфидов при отсутствии катализаторов и добавок

Сообщается [21], что реакция присоединения 1,4-конъюгата между активированными алкинами или ацетиленовыми акцепторами Михаэля и нуклеофилами (*m.e.* нуклеофильная реакция Михаэля) является исторически полезным органическим преобразованием. Несмотря на общую полезность, эффективность и результаты могут широко варьироваться и часто тесно зависят от конкретных условий реакции. Тем не менее, благодаря усовершенствованиям в дизайне реакций, включая разработку катализаторов и расширение области применения субстратов за счет включения большего количества электрофильных алкинов, теперь многие примеры имеют характеристики, соответствующие химии клика. Хотя в этих конъюгатных присоединениях могут участвовать не-

сколько видов нуклеофилов, обычно используются повсеместно встречающиеся нуклеофилы, такие как тиолы, амины и спирты, и, следовательно, они являются одними из наиболее хорошо развитых. В течение многих лет эти конъюгатные добавки в основном относились к органической химии, но в последние несколько десятилетий их использование распространилось на другие области, такие как биоорганическая химия и химия полимеров. В этих областях они особенно полезны для реакций биоконъюгации и ступенчатой полимеризации соответственно из-за их превосходной эффективности, ортогональности и реакционной способности в окружающей среде. Ожидается, что эта реакция будет проявляться во все более различающихся настройках приложений, поскольку она продолжает проявляться в виде реакции клика.

Масштабное получение графена имеет большое значение из-за его потенциального применения в различных областях [22]. В этой работе авторы сообщают о простом методе одновременного отшелушивания и восстановления оксида графена (GO) до восстановленного GO (rGO) с использованием дофамина с алкинильными концевыми группами в качестве восстановителя. Реакцию проводили в мягких условиях с получением rGO, функционализированного производным дофамина. Химическая реакционная способность алкинильной функции была продемонстрирована пост-функционализацией двумя тиолированными предшественниками, а именно 6-(ферроценил)гексантиолом и 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордекантиолом. Для характеристики полученных поверхностей использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию, УФ/Вид спектроскопическую флуориметрию, рамановскую спектроскопию, измерения проводимости и циклическую вольтамперометрию.

В работе [23] ассоциативная конверсия электронов предлагается в качестве ключевого этапа, определяющего селективность тиол-инового взаимодействия. Разработанный синтетический подход стал эффективным инструментом для доступа к широкому спектру продуктов: были получены четыре типа винилсульфидов с высокими выходами и селективностью. Авторы сообщают о практически важном региоселективном присоединении тиол-ина без переходных металлов и образовании требовательного продукта марковниковского типа посредством радикального фотоокислительно-восстановительного процесса. Фотохимический процесс непосредственно контролировался методом масс-спектрометрии в специально разработанном приборе ESI-MS с возбуждением зеленым лазером в распылительной камере. Предложенный механизм реакции подтверждается экспериментами и расчетами DFT.

Описан чрезвычайно быстрый и не требующий инициаторов подход к созданию супергидрофильно-супергидрофобных микроструктур с помощью УФ-индуцированной последовательной химии тиол-инового клика [24]. Фотопаттернирование можно выполнять при комнатной температуре в различных растворителях, включая воду, а также использовать для изготовления пептидов высокой плотности или клеточных микрочипов.

Синтетические гидрогелевые материалы дают возможность настраивать механические свойства получаемых сетей, контролируя молекулярную структуру предшественников полимеров [25]. В этой работе авторы демонстрируют, что нуклеофильная тиол-иновая реакция клика представляет собой высокоэффективный химический процесс для формирования надежных гидрогелевых материалов с высоким содержанием воды (около 90%) и настраиваемой жесткостью и механическими свойствами. Примечательно, что оптимизация молекулярной массы и геометрии предшественников поли(этиленгликоля)

(ПЭГ) позволяет получить доступ к материалам с прочностью на сжатие до 2,4 МПа, которые можно многократно сжимать до напряжения $> 90\%$. Помимо этого, авторы демонстрируют возможность доступа к гидрогелям с модулями упругости от 0,2 до 7 кПа. Более того, авторы также показали, что с помощью простого процесса смешивания предшественников можно получить промежуточную жесткость во всем этом диапазоне с минимальными изменениями в структуре гидрогеля. Эти характеристики делают нуклеофильную тиол-иновую добавку отличным методом приготовления гидрогелей для использования в качестве универсальных синтетических биоматериалов.

Сообщается [26] о легкой реакции тиол-инового типа, запускаемой сульфониевым центром. После легкого пропаргилирования тиоэфиров полученный сульфоний может легко присоединяться к тиолам в водной среде при температуре окружающей среды. Дальнейшее применение этой реакции к незащищенным пептидам, несущим соседние метионин и цистеин, может обеспечить легкое внутримолекулярное добавление для создания циклических пептидов с большей стабильностью, хорошей устойчивостью к глутатиону и повышенным клеточным поглощением. Кроме того, пропаргиллированный сульфоний можно использовать в качестве надежных и универсальных зондов для нацеливания на биомолекулы, содержащие цистеины.

Реакции тиол-ен/ин-клик играют значительную роль в создании связей углерод-серы (C-S), и растет интерес к использованию фотоокислительно-восстановительного катализа в видимом свете для их образования [27]. В данном исследовании анизотропные 1D наностержни Bi_2S_3 были получены с использованием простого метода кипячения с использованием полиола и применены в качестве катализаторов реакций тиол-ен/ин-клик при облучении видимым светом. Разработанный метод обладает высокой совместимостью и толерантностью к различным субстратам с отличным выходом продукта. Кроме того, тиол-еновые и -иновые реакции достигли максимальных значений TON 93 и 95 соответственно. Были проведены детальные механистические исследования, подтвержденные исследованиями ЯМР, улавливанием радикалов с использованием TEMPO и анализом продуктов ESI-MS. Способность наностержней Bi_2S_3 катализировать тиол-ен/иновые реакции обусловлена, прежде всего, созданием фотовозбужденных дырок, которые способствуют образованию тиольных радикалов. Этот метод можно масштабировать до граммового синтеза бензилстирилсульфида с отличным химическим выходом 90%. Наностержни 1D Bi_2S_3 также продемонстрировали структурную и морфологическую стабильность на протяжении пяти реакционных циклов, сохраняя при этом благоприятную фотокаталитическую активность. Преимуществами разработанной методики являются широкий спектр субстратов, мягкие условия реакции, масштабный синтез и отсутствие необходимости в свободнорадикальных инициаторах.

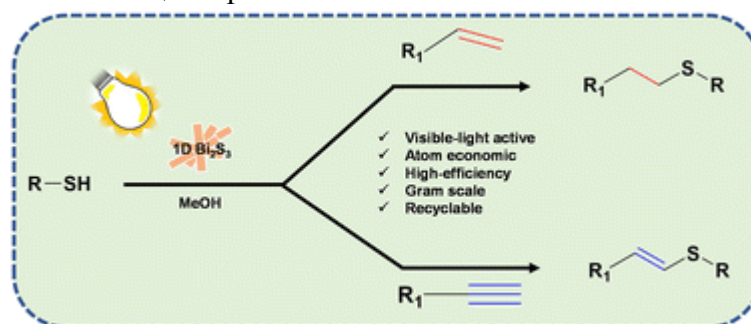


Рис. 6. Схема реакций тиол-ен/инового клика

В работе [28] авторы демонстрируют, что антимарковниковская селективная реакция тиол-ин-клика (ТҮС) может быть достигнута между фенилацетиленами и тиофенолами, используя недавно идентифицированное нековалентное взаимодействие S-H... π без использования каких-либо катализаторов, добавок и растворителей. Анализ орбиталей естественной связи (NBO) также подтвердил, что S-H... π и кооперативные взаимодействия π - π -стакинга способствуют развитию этой региоселективной реакции. Продукты гидро-тиолирования были выделены с выходами, близкими к количественным. Также концепция самосортировки была продемонстрирована при взаимодействии стирола, фенилацетилена и тиофенолов в одном сосуде. Было обнаружено, что из-за более сильного предпочтения S-H... π этинила \equiv N над водородной связью винил=H образование продукта ТҮС доминирует над продуктом тиол-ен-клика (ТЕС).

Отмечается [29], что белки способны необратимо собирать биологически активные лиганды из строительных блоков, несущих дополнительные реактивные функции, благодаря их пространственной близости, посредством кинетического целенаправленного синтетического процесса (также называемого химией кликов *in situ*). Хотя образующиеся таким образом связи в основном пассивны, было показано, что некоторые из них вносят значительный вклад в связывание белка, например, посредством образования водородных связей и взаимодействий штабелирования. Биосовместимые реакции и клик-химия являются огромным источником вдохновения для разработки таких новых лигаций, направленных на белки. В этом исследовании сообщается о индуцированном близостью тиол-иновом синтезе ингибиторов карбоангидразы. Этот пример не только расширяет арсенал подходящих реакций кинетического целевого синтеза (КТГС), но и полученный продукт демонстрирует неожиданные фотофизические свойства. Соответствующая винилсульфидная связь, конъюгированная с кумариновым ядром, оказалась вовлеченной в односторонний процесс фотоизомеризации Z в E. Дальнейшие исследования, основанные на теоретических расчетах, показали, что точная настройка природы заместителей кумаринового фрагмента позволяет получить двунаправленный фотохимический процесс и тем самым открыть новый фотопереключающий фрагмент, проявляющий, кроме того, флуоресцентные свойства. Благодаря спектральной перестройке производных кумарина эта работа должна открыть новые возможности для разработки систем фотопереключателей на основе винилсульфида с модульными фотофизическими свойствами.

Таким образом, приведенный обзор результатов исследований в области изучения тиол-иновых реакций показывает, что среди целого ряда областей применения тиол-иновых реакций особо выделяются полимерная химия и биоорганическая химия, включающие синтез новых полимеров и получение новых лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Lang M., Schade A., Brase S. Synthesis of three-dimensional porous hyper-crosslinked polymers via thiol-yne reaction / Lang M., Schade A., Brase S. // Beilstein Journal of Org. Chem. - 2016. - Vol. 29. - No 12. - Pp. 2570-2576
- 2.Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. // Chem. Rev. - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776

3. Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. Synthesis of Functional Polymer Materials via Thiol-Ene/Yne Click Chemistry / Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. // *Progress in Chemistry*. - 2012. - Vol. 24. - No 2-3. - Pp. 395-404
4. Lowe B. Thiol-yne 'click'/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification / Lowe B. // *Polymer*. - 2014. - Vol. 55. - No 22. - Pp. 5517-5549
5. Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. Thiol-yn click polymerization / Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin*. - 2013. - Vol. 58. - Pp. 2711-2718
6. Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis / Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. // *Journal of Materials Chemistry*. - 2010. - Vol. 20. - No 23. - Pp. 4745-4750
7. Bicheng Y., Mei J., Wang J. Catalyst-Free Thiol-Yne Click Polymerization: A Powerful and Facile Tool for Preparation of Functional Poly(vinylene sulfide)s / Bicheng Y., Mei J., Wang J. // *Macromolecules*. - 2014. - Vol. 47. - No 4. - Pp. 1325-1333
8. Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. Regio- and stereospecific thiol-thioalkyne reaction facilitated by organic base / Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. // *ChemRxiv*. - 2023. - No 1. - Pp. 36-42
9. Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. ESI-MS Analysis of Thiol-yne Click Reaction in Petroleum Medium / Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. // *Molecules*. - 2021. - Vol. 26. - No 10. - Pp. 2896-2902
10. Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. Thiol-Yne click chemistry of acetylene-enabled macrocyclization / Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. // *Nature Communications*. - 2022. - Vol. 13. - No 1. - Pp. 5001-5007
11. Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. Thiol-yne click reaction: an interesting way to derive thiol-provided catechols / Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. // *RSC Advances*. - 2021. - Vol. 11. - No 4. - Pp. 2074-2082
12. Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. Nucleophilic Thiol-yne reaction in Macromolecular Engineering: From synthesis to applications / Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. // *European Polymer Journal*. - 2020. - Vol. 137. - No 8. - Pp. 109926-109932
13. Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction / Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. // *Chemical Science*. - 2016. - Vol. 7. - No 11. - Pp. 6740-6745
14. Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. Thiol-yne click polymerization / Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin*. - 2013. - Vol. 58. - No 22. - Pp. 2711-2718
15. Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. Thiol-Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks / Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. // *Macromolecules*. - 2009. - Vol. 42. - No 1. - Pp. 211-217
16. Gonzalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. Thiol-yne Reaction of Alkyne-derivatized Fatty Acids / Gonzalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. // *Journal of Renewable Materials*. - 2013. - Vol. 194. - No 8. - Pp. 187-194
17. Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. Thiol-yne/thiol-epoxy hybrid crosslinked materials based on propargyl modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and diglyc-

idyether of bisphenol A resins / Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. // RSC Advances. - 2016. - Vol. 6. - No 66. - Pp. 61576-61584

18. Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. Facile synthesis of dendrimers combining aza-Michael addition with Thiol-yne click chemistry / Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. // Journal of Polymer Sciences. Part A. Polymer Chemistry. - 2013. - Vol. 51. - No 3. - Pp. 708-715

19. Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. Thiol-ene and thiol-yne chemistry in microfluidics: a straightforward method towards macroporous and nonporous functional polymer beads / Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. // Polymer Chemistry. - 2010. - Vol. 1. - No 5. - Pp. 685-692

20. Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. Visible-Light-Driven Thiol-yne Reaction: A Practical Synthesis of (1,2-diarylviny)(aryl/alkyl)sulfides / Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. // ChemPhotoChem. - 2020. - Vol. 4. - No 4. - Pp. 291-293

21. Worch J.C., Stubbs C., Price M. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J.C., Stubbs C., Price M. // Chem. Rev. - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776

22. Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. Thiol-yne click reactions on alkynyl-dopamine-modified reduced graphene oxide / Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. // Chemistry. - 2013. - Vol. 19. - No 26. - Pp. 8673-8678

23. Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. Selectivity control in thiol-yne click reactions *via* visible light induced associative electron upconversion / Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. // Chemical Science. - 2020. - Vol. 11. - No 37. - Pp. 10061-10070

24. Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. Surface Patterning via Thiol-Yne Click Chemistry: An Extremely Fast and Versatile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns / Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. // Advanced Materials Interfaces. - 2014. - Vol. 1. - No 7. - Pp. 15-22

25. Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. Efficient In Situ Nucleophilic Thiol-yne Click Chemistry for the Synthesis of Strong Hydrogel Materials with Tunable Properties / Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. // ACS Macro Lett. - 2017. - Vol. 6. - No 2. - Pp. 93-97

26. Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. A Sulfonium Triggered Thiol-yne Reaction for Cysteine Modification / Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. // J. Org. Chem. - 2020. - Vol. 85. - No 3. - Pp. 1698-1705

27. Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. Visible light-driven photocatalytic thiol-ene/yne reactions using anisotropic 1D Bi₂S₃ nanorods: a green synthetic approach / Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. // Nanoscale. - 2023. - Vol. 15. - No 35. - Pp. 14551-14563

28. Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. S-H... π Driven Anti-Markovnikov Thiol-Yne Click Reaction / Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2018. - Vol. 7. - No 9. - Pp. 1849-1855

29. Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. Metalloenzyme-Mediated Thiol-Yne Addition Towards Photoisomerizable Fluorescent Dyes / Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. // Chemistry - A European Journal. - 2022. - Vol. 28. - No 62. - Pp. 2180-2186

REFERENCES

- 1.Lang M., Schade A., Brase S. Synthesis of three-dimensional porous hyper-crosslinked polymers via thiol-yne reaction / Lang M., Schade A., Brase S. // *Beilstein Journal of Org. Chem.* - 2016. - Vol. 29. - No 12. - Pp. 2570-2576
- 2.Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J., Stubbs C., Price M., Dove A. // *Chem. Rev.* - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776
- 3.Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. Synthesis of Functional Polymer Materials via Thiol-Ene/Yne Click Chemistry / Zhenglong Y., Qiuyun Ch., Zhou D. // *Progress in Chemistry.* - 2012. - Vol. 24. - No 2-3. - Pp. 395-404
- 4.Lowe B. Thiol-yne 'click'/coupling chemistry and recent applications in polymer and materials synthesis and modification / Lowe B. // *Polymer.* - 2014. - Vol. 55. - No 22. - Pp. 5517-5549
- 5.Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. Thiol-yn click polymerization / Cheng Y., Sun J., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin.* - 2013. - Vol. 58. - Pp. 2711-2718
- 6.Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. Thiol-yne click chemistry: A powerful and versatile methodology for materials synthesis / Lowe A., Hoyle Ch., Bowman Ch. // *Journal of Materials Chemistry.* - 2010. - Vol. 20. - No 23. - Pp. 4745-4750
- 7.Bicheng Y., Mei J., Wang J. Catalyst-Free Thiol-Yne Click Polymerization: A Powerful and Facile Tool for Preparation of Functional Poly(vinylene sulfide)s / Bicheng Y., Mei J., Wang J. // *Macromolecules.* - 2014. - Vol. 47. - No 4. - Pp. 1325-1333
- 8.Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. Regio- and stereospecific thiol-thioalkyne reaction facilitated by organic base / Shengtao D., Yunxin S., Song N., Yanchen H. // *ChemRxiv.* - 2023. - No 1. - Pp. 36-42
- 9.Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. ESI-MS Analysis of Thiol-yne Click Reaction in Petroleum Medium / Degtyareva E.S., Burykina Y.V., Ananikov V.P. // *Molecules.* - 2021. - Vol. 26. - No 10. - Pp. 2896-2902
- 10.Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. Thiol-Yne click chemistry of acetylene-enabled macrocyclization / Shiwei L., Wang Z., Zhu Sh. // *Nature Communications.* - 2022. - Vol. 13. - No 1. - Pp. 5001-5007
- 11.Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. Thiol-yne click reaction: an interesting way to derive thiol-provided catechols / Nador F., Mancebo-Aracil J., Zanotto D., Molina R. // *RSC Advances.* - 2021. - Vol. 11. - No 4. - Pp. 2074-2082
- 12.Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. Nucleophilic Thiol-yne reaction in Macromolecular Engineering: From synthesis to applications / Daglar O., Luleburgaz S., Baysak E., Gunay E. // *European Polymer Journal.* - 2020. - Vol. 137. - No 8. - Pp. 109926-109932
- 13.Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. Visible light mediated metal-free thiol-yne click reaction / Zalesskiy S.S., Shlapakov N.S., Ananikov V.P. // *Chemical Science.* - 2016. - Vol. 7. - No 11. - Pp. 6740-6745
- 14.Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. Thiol-yne click polymerization / Cheng B., Jing S., Qin A., Tang B. // *Chinese Science Bulletin.* - 2013. - Vol. 58. - No 22. - Pp. 2711-2718
- 15.Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. Thiol-Yne Photopolymerizations: Novel Mechanism, Kinetics, and Step-Growth Formation of Highly Cross-Linked Networks /

Fairbanks B., Scott T., Kloxin Ch., Anseth K. // *Macromolecules*. - 2009. - Vol. 42. - No 1. - Pp. 211-217

16.Gonsalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. Thiol-yne Reaction of Alkyne-derivatized Fatty Acids / Gonsalez-Paz R., Ligadas G., Ronda J., Galia M. // *Journal of Renewable Materials*. - 2013. - Vol. 194. - No 8. - Pp. 187-194

17.Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. Thiol-yne/thiol-epoxy hybrid crosslinked materials based on propargyl modified hyperbranched poly(ethyleneimine) and diglycidylether of bisphenol A resins / Acebo C., Fernandez-Francos X., Ramis X., Serra A. // *RSC Advances*. - 2016. - Vol. 6. - No 66. - Pp. 61576-61584

18.Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. Facile synthesis of dendrimers combining aza-Michael addition with Thiol-yne click chemistry / Yong Sh., Yinan M., Zhibo L. // *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. - 2013. - Vol. 51. - No 3. - Pp. 708-715

19.Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. Thiol-ene and thiol-yne chemistry in microfluidics: a straightforward method towards macroporous and nonporous functional polymer beads / Prasath R.A., Gpkmen M.T., Espeel P., Du Prez F. // *Polymer Chemistry*. - 2010. - Vol. 1. - No 5. - Pp. 685-692

20.Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. Visible-Light-Driven Thiol-yne Reaction: A Practical Synthesis of (1,2-diarylvinyl)(aryl/alkyl)sulfides / Chatterjee A., Konig B., Natarajan P. // *ChemPhotoChem*. - 2020. - Vol. 4. - No 4. - Pp. 291-293

21.Worch J.C., Stubbs C., Price M. Click Nucleophilic Conjugate Additions to Activated Alkynes: Exploring Thiol-yne, Amino-yne, and Hydroxyl-yne Reactions from (Bio)Organic to Polymer Chemistry / Worch J.C., Stubbs C., Price M. // *Chem. Rev.* - 2021. - Vol. 121. - No 12. - Pp. 6744-6776

22.Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. Thiol-yne click reactions on alkynyl-dopamine-modified reduced graphene oxide / Kaminska I., Barras A., Wang Q., Sobczak J. // *Chemistry*. - 2013. - Vol. 19. - No 26. - Pp. 8673-8678

23.Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. Selectivity control in thiol-yne click reactions *via* visible light induced associative electron upconversion / Burykina J.V., Shlapakov N.S., Gordeev E.G., Konig B. // *Chemical Science*. - 2020. - Vol. 11. - No 37. - Pp. 10061-10070

24.Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. Surface Patterning via Thiol-Yne Click Chemistry: An Extremely Fast and Versatile Approach to Superhydrophilic-Superhydrophobic Micropatterns / Feng W., Linxian L., Ueda E., Junsheng L. // *Advanced Materials Interfaces*. - 2014. - Vol. 1. - No 7. - Pp. 15-22

25.Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. Efficient In Situ Nucleophilic Thiol-yne Click Chemistry for the Synthesis of Strong Hydrogel Materials with Tunable Properties / Macdougall L.J., Truong V.X., Dove A.P. // *ACS Macro Lett.* - 2017. - Vol. 6. - No 2. - Pp. 93-97

26.Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. A Sulfonium Triggered Thiol-yne Reaction for Cysteine Modification / Zhanfeng H., Wang D., Yang L., Zhao R. // *J. Org. Chem.* - 2020. - Vol. 85. - No 3. - Pp. 1698-1705

27.Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. Visible light-driven photocatalytic thiol-ene/yne reactions using anisotropic 1D Bi₂S₃ nanorods: a green synthetic approach / Haider A., Mahto Bh., Barnoi A., Hussain S. // *Nanoscale*. - 2023. - Vol. 15. - No 35. - Pp. 14551-14563

28.Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. S–H··π Driven Anti-Markovnikov Thiol-Yne Click Reaction / Choudhuri Kh., Pramanik M., Mandal A., Prasenjit M. // Asian Journal of Organic Chemistry. - 2018. - Vol. 7. - No 9. - Pp. 1849-1855

29.Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. Metalloenzyme-Mediated Thiol-Yne Addition Towards Photoisomerizable Fluorescent Dyes / Lossouarn A., Puteaux Ch., Bailly L., Tognetti V. // Chemistry - A European Journal. - 2022. - Vol. 28. - No 62. - Pp. 2180-2186

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЯНТАРНОЙ КИСЛОТЫ И ИХ РОСТ, РЕГУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА (ОБЗОР)

© Султанова Джамиля Фахрад гызы (а)

(а) Лаборатория «Биологически активные природные соединения» ИНХП Министерства Науки и Образования Азербайджана, докторант, научный сотрудник лаборатории, djamasultanova23@gmail.com, г. Баку

Аннотация. В обзорной статье представлены результаты исследований зарубежных ученых в области применения амидных производных янтарной кислоты, а также их рост, регулирующие свойства для растительных организмов. Показаны основные методы синтеза некоторых производных янтарной кислоты (солей и амидов) и изучены их стимулирующие рост свойства для некоторых сельскохозяйственных культур (моркови, гороха, кукурузы). Обнаружено, что исследуемые соединения повышают рост указанных растений и могут быть рекомендованы для использования в качестве регуляторов роста растений.

Ключевые слова: регуляторы роста растений, стимуляторы, амиды и соли янтарной кислоты, амидирование, морковь, горох, кукуруза.

AREAS OF APPLICATION OF AMIDE DERIVATIVES OF SUCCINE ACID AND THEIR GROWTH REGULATORY PROPERTIES

© Sultanova Jamila Fakhrad (a)

(a) doctoral student, researcher of laboratory “Biologically active natural compounds” of the Institute of Petrochemical processes of the Ministry of Science and Education of Azerbaijan, djamasultanova23@gmail.com, Azerbaijan, Baku.

Annotation. The results of research in the field of application of amide derivatives of succinic acid, as well as their growth-regulating properties for plant organisms are shown. The synthesis of some derivatives of succinic acid (salts and amides) have been showed and their growth-stimulating properties for some crops (carrots, peas, corn) have been studied. It was shown that the studied compounds increase the growth of these plants and can be recommended for use as plant growth regulators.

Key words: plant growth regulators, stimulants, amides and succinic acid salts, amidation, carrots, peas, corn.

Амиды янтарной кислоты и их функциональнозамещенные производные обладают рядом специфических свойств, в связи с чем они находят широкое применение в раз-

личных сферах производства. В реакции янтарной кислоты с аммиаком рассматривают два варианта амидирования в зависимости от типа механизма, по которому протекает реакция:

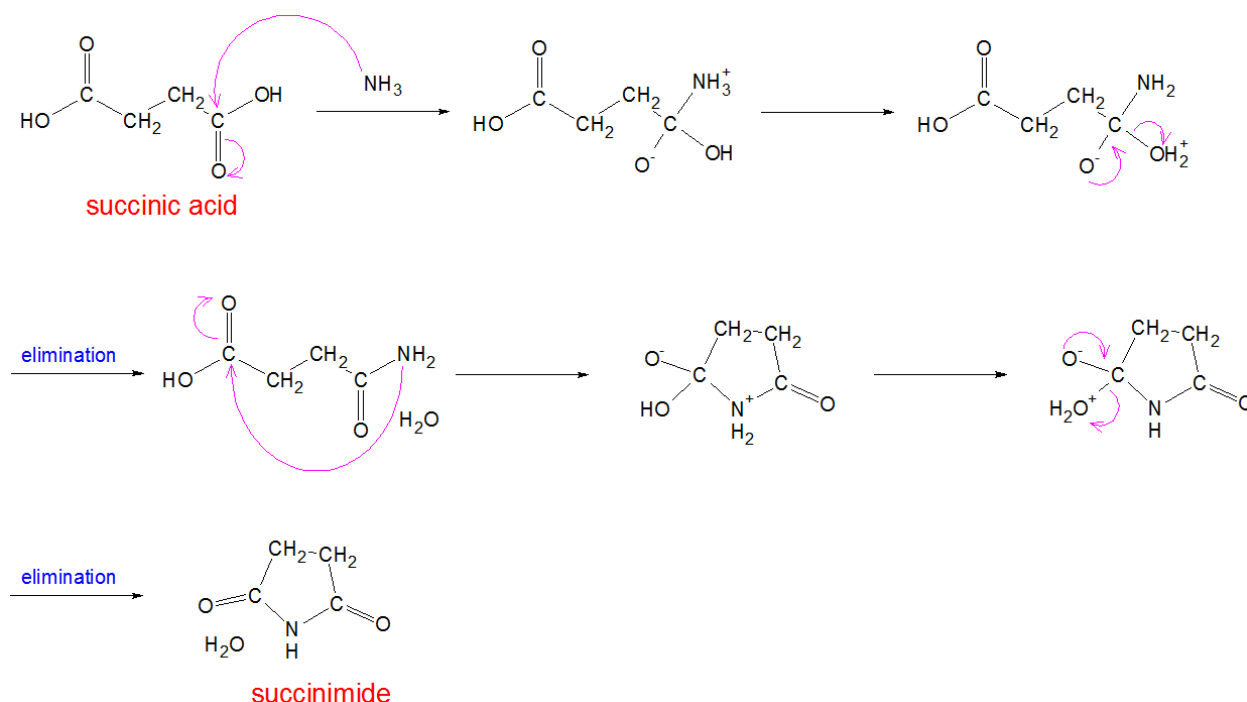


Схема 1. Механизм реакции взаимодействия янтарной кислоты с аммиаком

В случае нуклеофильного присоединения реакция приводит к получению полуамида янтарной кислоты, тогда как в случае элиминирования реакция сопровождается образованием сукцинимида.

В этой работе нами рассмотрены основные области применения амидов янтарной кислоты и их функциональнорзамещенных производных, в частности, показана возможность их применения в качестве регуляторов роста растений.

Так, в патенте [1] описан синтез замещенных амидов янтарной кислоты взаимодействием ненасыщенных карбоксамидов с монооксидом углерода и с нуклеофильным компонентом, содержащим по меньшей мере один подвижный атом водорода, в присутствии соединений кобальта и, при необходимости, в присутствии одного или нескольких третичных азотистых оснований, при повышенном давлении и при повышенной температуре.

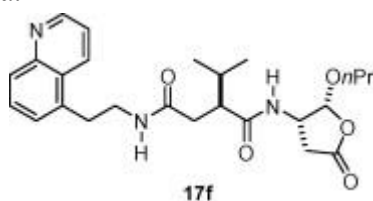
В другом патенте [2] показаны синтез и применение амида янтарной кислоты для получения гаптетного антигена, используемого для разработки антисыворотки. Для этого аминокислотное производное гаптена подвергают реакции с янтарным ангидридом в инертном растворителе, таком как пиридин, при комнатной температуре до температуры кипения растворителя в течение от 30 минут до 2 дней с получением целевого гаптена.

Изобретение [3] относится к улучшенным композициям на основе смазочных материалов, содержащим полуамиды янтарной кислоты, и к использованию этих смазочных композиций для улучшения эксплуатационных свойств смазочных материалов, таких как гидравлические или металлообрабатывающие жидкости, консистентные смазки, трансмиссионные или моторные масла.

Сообщается [4], что некоторые производные амидов использовались в качестве присадок к базовому маслу жидкостей для металлообработки и масел для работы под дав-

лением. В этой статье был синтезирован ряд производных алкиловых полуамидов янтарной кислоты с выходом более 97% реакцией раскрытия цикла янтарного ангидрида и нескольких аминов. Продукты были растворимы в 100 N базовом масле в пределах концентрации 1 мас.%. Структуры синтезированных амидов были подтверждены данными ЯМР, ИК-Фурье-спектра и ГХ-анализа. Антикоррозионные свойства амидов в морской воде оценивали с помощью метода ASTM D665 и метода потери веса. По результатам антикоррозионных свойств амиды с более короткой алкильной цепью и высокой концентрацией показали лучшие характеристики, чем амиды с более длинной алкильной цепью и низкой концентрацией. Кроме того, диалкиламида показали лучшие антикоррозионные свойства, чем моноалкиламида. % эффективности ингибирования (IE%) составлял более 93% при концентрации 40 ppm, а скорость коррозии (CR) была ниже 0,5 мм/год при той же концентрации.

В работе [5] было обнаружено, что амиды янтарной кислоты являются эффективными заменителями каркаса P2-P3 пептидных ингибиторов ICE. Гетероарилалкильные фрагменты, занимающие положение P4, обеспечивают доступ к соединениям с нМ-средством. Использование ацилальной части пролекарства потребовалось для преодоления биофармацевтических проблем, что привело к идентификации 17f, потенциального клинического кандидата.



ингибитор ICE

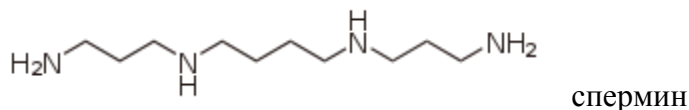
Изучена противовоспалительная активность и острая токсичность 44 производных гетериламидов янтарной кислоты (кислот, эфиров, амидов) [6]. Данная серия соединений оказалась перспективной для поиска нестероидных, практически нетоксичных противовоспалительных средств. Проведен структурно-фармакологический анализ и выявлена зависимость биологического действия от структуры соединения.

Исследовательская работа [7] описывает синтез хиральных амидов. Хиральные бензиловые эфиры N-Вос-защищенных аминолов подвергали взаимодействию с янтарной кислотой с использованием 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазина (ТСТ) в качестве связующего агента с образованием хиральных амидов с высокими выходами. Синтетические амиды были исследованы на предмет их противогрибковой и антибактериальной активности против различных штаммов бактерий и грибов. Все соединения показали превосходную зону ингибирования в отношении трех протестированных бактериальных штаммов и активность от хорошей до умеренной в отношении одного грибкового штамма.

Изучена кинетика реакции янтарного ангидрида с аминоксодержащими препаратами бензокаином, новокаином и сульфаниламидом [8]. Показано, что реакция в начальный период является автокаталитической; в дальнейшем преобладает процесс амидирования, что соответствует типу реакции второго порядка. Проанализирована зависимость кинетических параметров реакции от свойств среды и строения амина. Приведены уравнения, связывающие величину константы скорости амидирования с характеристиками органических растворителей: полярностью, основностью, донорными и акцепторными свойствами.

Случайные поли(эфирамиды) синтезируют из янтарной кислоты, этиленгликоля или 1,4-бутандиола и различных алифатических амидодиолов – симметричных α,ω -диолов, содержащих два амидных фрагмента [9]. Образование концевых *N*-сукцинимидных групп на конце цепи, которые ограничивают молекулярную массу, достижимую с помощью обычных синтетических стратегий, эффективно подавляется. Поли(эфирамиды) кристаллизуются в супраструктуре, аналогичной структуре четно-четных полиамидов. Термические свойства обоих типов синтезированных поли(эфирамидов) значительно улучшаются, а температуру перехода можно регулировать путем изменения соотношения алифатического диола и быстро кристаллизующегося амидодиола в сырье. Используя этиленгликоль в качестве диольного компонента, можно повысить T_g и T_m материала с -12 до -2°C и с 97 до 157°C соответственно, а с -33 до -8°C и 115 – 153°C . для их аналогов, производных 1,4-бутандиола. Кроме того, медленная скорость кристаллизации поли(этиленсукцината) из расплавленного состояния может быть значительно ускорена введением амидных фрагментов в основную цепь полимера.

Устойчивость к антибиотикам в настоящее время представляет собой растущую угрозу здоровью человека, которая еще больше усугубляется отсутствием новых антибиотиков [10]. Авторы этой работы описывают практический синтез ряда замещенных полиамин-сукцинамидов и разветвленных полиаминов, которые являются потенциальными новыми антибиотиками против грамположительных и грамотрицательных бактерий, включая *MRSA* и *Pseudomonas aeruginosa*. Их получают путем присоединения акрилонитрила по реакции 1,4-Михаэля и последующего гидрирования нитрильных функциональных групп до первичных аминов. Они построены на основе встречающихся в природе полиаминов термина (норспермин) и спермина, гомо- и гетеродимерных полиаминов янтарной кислоты. Соединение двух одинаковых или разных полиаминов вместе посредством амидных связей может быть достигнуто путем введения группы карбоновой кислоты в первый полиамин, а затем связывания высвободившейся карбоновой кислоты со свободным первичным амином во втором полиамине. Если добавление положительных зарядов к аминогруппам вдоль полиаминных цепей является ключевым фактором их антимикробной активности в отношении грамотрицательных бактерий, то их увеличение приведет к увеличению антимикробной активности. Синтез димеров полиаминоамидов увеличит общий чистый положительный заряд по сравнению с их мономерами. Сообщается о разработке и практическом синтезе таких гомо- и гетеродимеров линейных полиаминов - спермина и норспермина. Некоторые из этих соединений не проявляют значительной антибактериальной активности против грамположительных или грамотрицательных бактерий, включая *MRSA* и *Pseudomonas aeruginosa*. Однако наиболее заряженный аналог, разветвленный полиамин, несущий восемь положительных зарядов при физиологическом pH, проявляет антибиопленочную активность с 50%-ным снижением PAO1 при 16-32 мкг/мл.



Новый тип водорастворимых полиамидов получен в качестве возобновляемых заменителей экологически безопасной полиаспарагиновой кислоты путем полимеризации эфира янтарной кислоты и гексаметилендиамина в присутствии эфира лимонной кислоты [13]. В результате сополимеризации образуются полиамидимидные интермедиаты, кото-

рые гидролизуются до водных растворов полиамидов. Подтверждено, что продукты гидролиза представляют собой сополимеры сукцинамида и цитрамида с боковыми цепями COOH, подобными полиаспарагиновой кислоте. Полиамиды показали сильную хелатирующую способность к металлам Ca^{2+} и Pb^{2+} , сравнимую с поли(аспарагиновой кислотой). Интересно, что они также продемонстрировали антифризную активность в воде за счет уменьшения фракций льда. Полиамиды представляют собой новый класс хелаторов металлов и имитаторов антифризных белков, полученных из сукцинамида и цитрамида.

Сообщается [14], что амиды и гижризады 1,4-дикарбоновых кислот обладают гипогликемическими свойствами, причем эта активность наиболее выражены у замещенных гидразидов янтарной кислоты с гетериламидными концевыми фрагментами. Авторы синтезировали новые гипогликемические средства на основе гетероамидов и ацилгидразидов янтарной кислоты и изучили их свойства.

Азотсодержащие производные на основе гексенилянтарной кислоты и амина были синтезированы в работе [15] и изучены их физико-химические свойства. На основе минерального масла Т-30 и амидного эфира, синтезированного этерификацией азотсодержащего производного гексенилянтарной кислоты с циклогексанолом были приготовлены консервационные жидкости и испытаны в различных агрессивных средах.

Реакцию янтарного ангидрида с 2-аминотиазолом проводили в полярных органических растворителях (ацетон, 1,4-диоксан, изопропанол) и в механохимическом реакторе [16]. Методами рентгенофазового анализа, ИК, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что при обоих способах проведения реакции единственным продуктом является сукцинамид. Показано, что эффективность процесса в условиях механохимической реакции выше по сравнению с традиционным растворным синтезом. Развитие твердофазного взаимодействия продолжалось в течение 45 суток после снятия нагрузки, особенно интенсивно оно было в первые 10 суток.

Таким образом, на основе результатов представленных в работе исследований, можно заключить, что амидные производные янтарной кислоты обладают широким спектром практического использования. В этой связи представлял важный научный интерес проведение исследований по выявлению возможности применения амидных производных янтарной кислоты в качестве регуляторов роста растений. Предпосылкой для проведения таких исследований стали результаты ранее осуществленных работ в области изучения ростовых регуляторных свойств янтарной кислоты и ее солей. Так, в работе [17] исследованы производные 4-тиохинолин сукцината, обладающие потенциальной ростостимулирующей активностью. Мониторинг концентрации углеводов подтвердил стимуляцию обмена веществ у шафрана и сахарной свеклы. Это позволило авторам работы сделать вывод, что они могут быть отличными стимуляторами роста.

В работах [18,19] исследовали реакцию растений гороха (*Pisum sativum*, сорт Citrine) на различные концентрации цинка (Zn) (от 0,67 до 1000 мкМ Zn) в присутствии и в отсутствие сукцината натрия (200 мкМ). Обработка растений гороха только избытком Zn снижала рост растений, содержание хлорофилла и вызывала изменения в структуре хлоропластов, приводящие главным образом к уменьшению гранальных тилакоидов. Фотохимическая активность фотосистемы II, оцениваемая по соотношениям Fv/Fm и Fv/Fo, в меньшей степени подвергалась воздействию Zn. Присутствие сукцината приводит к увеличению роста растений и содержанию хлорофилла, улучшению структуры

хлоропластов и восстановлению активности фотосистемы II у обработанных Zn растений. Эта стимуляция сопровождалась увеличением концентрации цинка в корнях и снижением концентрации цинка в побегах. Более высокая концентрация цинка в корнях и снижение транслокации цинка от корня к побегу при обработке сукцинатом позволяют предположить, что сукцинат способствует образованию металл-сукцинатных комплексов в корнях и может играть роль в накоплении цинка. Эти результаты косвенно свидетельствуют о возможной роли сукцината. в Zn-резистентности растений.

В патентах [20,21] описаны новые производные янтарной кислоты, обладающие свойствами регулирования роста растений. Их получали взаимодействием янтарного ангидрида с арилоксиэтанолом.

Исследования влияния биостимулятора на рост и развитие растений сорта салата Малиновка проводились в 2019–2020 годах в отделе закрытых искусственных агроэкосистем растениеводства ВИМ (Москва) [22]. Янтарную кислоту использовали на этапе инокуляции семян и при постоянном капельном орошении растений на протяжении всего периода выращивания. Растения салата выращивали по малообъемной технологии в климатической камере производства ВИМ (Россия). Согласно проведенным исследованиям, инокуляция семян стимулирует развитие растений на начальных этапах, сокращая период от посева до всходов и увеличивая скорость роста растений. По мере роста растений салата площадь поверхности листьев увеличивалась с 221,0 до 1511,9 см² при добавлении в гидропонный питательный раствор янтарной кислоты. Использование янтарной кислоты в контролируемых условиях выращивания растений салата Робин позволило повысить производительность листового аппарата по сравнению с контролем. Экспериментально установлено, что продуктивность напрямую зависит от величины фотосинтетического потенциала и чистой продуктивности фотосинтеза, что подтверждается сильной степенью зависимости с коэффициентом корреляции 0,98 и 0,77 соответственно. Обработка семян и добавление янтарной кислоты в гидропонный раствор увеличивают накопление сухого вещества в растениях салата. При таком способе применения янтарной кислоты установлены существенные различия в накоплении сухой массы растений. Доля влияния фактора инокуляции семян янтарной кислотой составила 17,5%, добавки гидропонники в питательный раствор - 50,1%. Применение янтарной кислоты увеличивает накопление биомассы растений, увеличивает общую площадь листовой поверхности, а также способствует увеличению показателей фотосинтетической активности листового аппарата растений салата Робин в контролируемых условиях климатической камеры.

В тепличных испытаниях рост корней *Asparagus officinalis* L. увеличивался до 30%, когда корни 3-недельных сеянцев погружали в фильтрат культуры *Pseudomonas putida* RSA9, штамма, выделенного из ризосферной почвы спаржи и антагонистического к коронковой гнили [23]. Возбудитель *Fusarium moniliforme*. Фильтрат культуры экстрагировали этилацетатом при pH 3 и экстракты фракционировали на колонке с октадезилсиликагелем. Было обнаружено, что активная фракция представляет собой смесь янтарной и молочной кислот в соотношении 45:55. Корневая масса увеличилась на 40% при обработке корней сеянцев смесью кислот 1:1 в концентрации 10 ppm. Результаты дают объяснение эффектам некоторых ризобактерий, способствующих росту растений; бактерии могут секретировать органические кислоты, такие как янтарная и молочная кислоты, и эти кис-

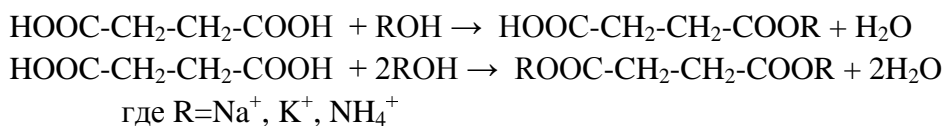
лоты могут усиливать рост растений в условиях, когда популяции патогенов сокращаются.

Сообщается [24], что в озеленении широко используются декоративные сорта *Thuja occidentalis* L. и *Platyclusus orientalis* (L.) Franco. Отсутствие и высокая стоимость посадочного материала этих сортов побуждают производителей садового материала искать способы ускорить их распространение. Перспективным путем является поиск новых эффективных и экологически чистых стимуляторов укоренения. Установлено, что таким веществом с потенциальными свойствами регулятора роста можно считать динатриевую соль 2-(хинолин-4-илтио)янтарной кислоты (DSQSA). Авторы оценивали влияние водных растворов динатриевой соли 2-(хинолин-4-илтио)янтарной кислоты в концентрациях 10, 25 и 50 мг/л на укоренение и развитие зеленых черенков туи западной "Danica". в сравнении с контрольной группой, где растения не подвергались обработке и укоренение проводилось препаратом «Корневин» (4-(индол-3-ил)масляная кислота). Материнским растениям 10-15 лет. Зеленые черенки укореняли по обычной технологии. В контрольной группе черенки сажают на укоренение без специальной подготовки. В дополнительную контрольную группу вошли черенки, ранее обработанные «Корневином» Перед посадкой базальные части опытных черенков погружали на 12 часов в раствор (DSQSA) в концентрациях 10, 25, 50 мг/л. Опыт повторяли трижды по 30 черенков каждый. В качестве субстрата использовали низинный торф с перлитом (1:1) - субстрат для укоренения. Черенки укоренили в теплице из пленки. В конце сентября определяли приживаемость черенков, а также подсчитывали количество и длину корней. Укорененные черенки высаживали в открытый грунт для выращивания. Зимующие растения были засчитаны весной следующего года. Следовательно, наиболее эффективная концентрация DSQSA составляла 50 мг/л для укоренения большинства сортов, и 10 мг/л для сорта «Колумна». Установлено, что улучшение качества корневой системы обеспечивает более успешную (на 10-20 %) перезимовку укоренившихся черенков.

В патенте [25] предложен способ увеличения роста и продуктивности растений, включающий обработку корней, стеблей и/или листвы растения γ -аминомасляной кислотой и янтарной кислотой в качестве легко метаболизируемого источника углерода. Кроме того, рост растений увеличивается путем применения смесей γ -аминомасляной кислоты и синтетической янтарной кислоты в подходящем для растения носителе.

Таким образом, анализ результатов исследований показывает, что янтарная кислота и ее производные (соли, амиды и др.) обладают свойствами регулирования роста растений. В этой связи нами был осуществлен синтез щелочных солей и амидов янтарной кислоты и изучены их рост регулирующие свойства.

Синтез кислых и нормальных (полных и неполных) солей янтарной кислоты осуществляли по схеме:



—**Схема 2. Реакция получения полных и неполных солей янтарной кислоты**

Аналогично были синтезированы комплексы янтарной кислоты с моно-, ди и триэтаноламином. Полученные соединения были испытаны в качестве ростового вещества для некоторых растений. Исследования проводили на трех сельскохозяйственных культу-

рах. Показано, что синтезированные производные янтарной кислоты способствуют росту растений, увеличивая наземную часть кукурузы на 1,9-15,5 %, моркови 1,9-16,2 %, а также подземную часть гороха на 7,8-36,2 %, а моркови на 6,8-35,4 %.

Полученные в ходе экспериментальных исследований результаты показывают, что соли и амидные производные янтарной кислоты обладают свойствами регулирования роста растений, вследствие чего они могут быть рекомендованы для применения в качестве ростовых веществ растений.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Pat. 4588833A. US. 1984. Process for the preparation of substituted succinic acid amides / Kadelka J., Schwarz H. /
- 2.Pat. S5687559A. JP. 1979. Novel succinic acid amide derivative and its preparation / Tanaka S., Yoshida M., Kubodera N. /
- 3.Pat. 2004026811A3. US. 2003. Succinic acid semi-amides as anti-corrosives agents / Camenzind H., Haenggi P. /
- 4.Baek S-Y., Kim Y-W., Ching K-W. Synthesis and Anti-corrosion Properties of Succinic Acid Alkyl Half-amide Derivatives / Baek S-Y., Kim Y-W., Ching K-W. // Clean Technology. - 2011. - Vol. 17. - No 4. - Pp. 314-324
- 5.Galatsis P., Caprathe B., Gilmore J., Thoma A. Succinic acid amides as P2–P3 replacements for inhibitors of interleukin-1 β converting enzyme (ICE or caspase 1) / Galatsis P., Caprathe B., Gilmore J., Thoma A. // Bioorganic and medicinal Chemistry Letters. - 2011. - Vol. 20. No 17. - Pp. 5184-5190
- 6.Kabashinyi V.I., Chernykh V.P., Drogovoz S.M. Search for anti-inflammatory preparations among the derivatives of succinic acid heteryl amides / Kabashinyi V.I., Chernykh V.P., Drogovoz S.M. // Farmakol. Toksikol. - 1987. - Vol. 50. - No 1. - Pp. 94-97
- 7.Mumtaz S., Sumaira R., Wali Sh. Synthesis and Antimicrobial Activities of Amides of Chiral Benzyl Ethers of N-Boc Protected Aminols of L-amino acids with Succinic Acid / Mumtaz S., Sumaira R., Wali Sh. // Journal of the Chemical Society of Pakistan. - 2015. - Vol. 37. - No 2.- Pp. 407-417
- 8.Tyunina T.G., Kryuk T.V., Kudryavtseva T.A. Amidation kinetics of succinic anhydride by amine-containing drugs / Tyunina T.G., Kryuk T.V., Kudryavtseva T.A. // Journal of Physics. Conference Series. - 2020. - Vol. 1658. - Pp. 12063-12066
- 9.Kluge M., Rennhofer H., Lichtenegger H.C. Poly(ester amide)s from poly(alkylene succinate)s and rapid crystallizing amido diols: Synthesis, thermal properties and crystallization behavior / Kluge M., Rennhofer H., Lichtenegger H.C. // European Polymer Journal. - 2020. - Vol. 129. - No 4. - Pp. 109622-109629
- 10.Alkhzem A., Laabei M., Woodman T. Practical Synthesis of Polyamine Succinamides and Branched Polyamines / Alkhzem A., Laabei M., Woodman T. // Chemistry Open. - 2022. - Vol. 11. - No 10. - Pp. 147-152
- 11.Brzozowski Z., Gajewski F., Kozakiewicz J. Derivatives of succinic acid. II. Synthesis and hypoglycemic properties of various derivatives of N-(benzenesulfonyl)succinamide / Brzozowski Z., Gajewski F., Kozakiewicz J. // Acta Pol. Pharm. - 1985.- Vol. 42. - No. 3. - Pp. 244-250

12. Bany V.C., Twomey D. Antitubercular Substances: III. Monoesters and Monoamido-Derivatives of Alkyl Succinic Acids / Bany V.C., Twomey D. // Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science. - 1948. - Vol. 51. - Pp. 152-162
13. Jiang M., Chen C., Ping L. Preparation of aqueous soluble polyamides from renewable succinic acid and citric acid as a new approach to design bio-inspired polymers / Jiang M., Chen C., Ping L. // Journal of Applied Polymer Science. - 2014. - Vol. 131. - No 2. - Pp. 89-96
14. Kolotova N.V., Dolshenko A.V., Kozminykh V. Substituted Amides and Hydrazides of 1,4-Dicarboxylic Acids. Part 8. Synthesis and Hypoglycemic Activity of Substituted Amides and Hydrazides of Succinic Acid / Kolotova N.V., Dolshenko A.V., Kozminykh V. // ChemInform. - 2010. - Vol. 31. - No 16. - Pp. 31-37
15. Mammadyarov M.A., Abbasov V.M., Aliyeva F.Kh. Synthesis of esters of mono-diethylamide of hexenylsuccinic acid and their investigation as the inhibitor of corrosion / Mammadyarov M.A., Abbasov V.M., Aliyeva F.Kh. // PPOR. - 2018. - Vol. 19. - No. 1. - Pp. 116-124
16. Tyurina T.G., Kryuk T.V., Kudryavsteva T.A. Study of succinic anhydride amidation by 2-aminothiazol / Tyurina T.G., Kryuk T.V., Kudryavsteva T.A. // Journal of Physics. Conference Series. - 2021. - Vol. 2052. - Pp. 12047-12053
17. Yakovleva-Nosar S.O., Derevyanko N.P., Yevlash A.S. A Search of the Efficient S-Hetarylsuccinate Landscape Design Plant Growth Stimulators Yakovleva-Nosar S.O., Derevyanko N.P., Yevlash A.S. // Biointerface Research in Applied Chemistry. - 2022. - Vol. 12. - No 1. - Pp. 465-469
18. Doncheva S., Stoyanova Z., Velikova V. Influence of succinate on zinc toxicity of pea plants / Doncheva S., Stoyanova Z., Velikova V. // Journal of Plant Nutrition. - 2001. - Vol. 24. - No. 6. - Pp. 789-804
19. Stoyanova Z., Doncheva S. The effect of zinc supply and succinate treatment on plant growth and mineral uptake in pea plant / Stoyanova Z., Doncheva S. // Brasil Journal of Plant Physiology. - 2002. - Vol. 14. - No 7. - Pp. 141-153
20. Pat. 4846883A. US. 1996. Succinic acid derivatives and plant growth regulating compositions containing them / Matolcsy G., Kerekes G., Buban T., Vasarhelyi e. /
21. Pat. 0224551A1. EP. 1986. New succinic acid derivatives, plant growth regulating compositions containing them and a process for the preparation thereof / Kovacs J., Bela I., Gerley O. /
22. Knyazeva I.V., Vershinina O.V., Gudimo V.V. The effect of succinic acid on the productivity of *Lactuca sativa* L. in artificial agroecosystems / Knyazeva I.V., Vershinina O.V., Gudimo V.V. // Agronomy Research. - 2021. - Vol. 19. - No 2. - Pp. 36-52
23. Yoshikawa E., Hirai N., Wakabayashi K. Succinic and lactic acids as plant growth promoting compounds produced by rhizospheric *Pseudomonas putida* / Yoshikawa E., Hirai N., Wakabayashi K. // Canadian Journal of Microbiology. - 1993. - Vol. 39. - No 12. - Pp. 1150-1154
24. Kobets O.V., Bredikhina Yu.L., Zavgorodniy M.P. Prospects for the use of 2-(quinoline-4-ylthio)succinic acid derivatives in the technology of vegetative reproduction of *Thuja Occidentalis* L. and the *Platyclus Orientalis* (L) Franco horticultural varieties / Kobets O.V., Bredikhina Yu.L., Zavgorodniy M.P. // Scientific Bulletin of UNFU. - 2022. - Vol. 32. - No. 1. - Pp. 36-41

25.Pat. 5604177A. US. 1994. Method for stimulating plant growth using GABA and succinic acid / Kineersley A., Coleman R., Tolbert E. /

REFERENCES

- 1.Pat. 4588833A. US. 1984. Process for the preparation of substituted succinic acid amides / Kadelka J., Schwarz H. /
- 2.Pat. S5687559A. JP. 1979. Novel succinic acid amide derivative and its preparation / Tanaka S., Yoshida M., Kubodera N. /
- 3.Pat. 2004026811A3. US. 2003. Succinic acid semi-amides as anti-corrosives agents / Camenzind H., Haenggi P. /
- 4.Baek S-Y., Kim Y-W., Ching K-W. Synthesis and Anti-corrosion Properties of Succinic Acid Alkyl Half-amide Derivatives / Baek S-Y., Kim Y-W., Ching K-W. // Clean Technology. - 2011. - Vol. 17. - No 4. - Pp. 314-324
- 5.Galatsis P., Caprathe B., Gilmore J., Thoma A. Succinic acid amides as P2-P3 replacements for inhibitors of interleukin-1 β converting enzyme (ICE or caspase 1) / Galatsis P., Caprathe B., Gilmore J., Thoma A. // Bioorganic and medicinal Chemistry Letters. - 2011. - Vol. 20. No 17. - Pp. 5184-5190
- 6.Kabashinyi V.I., Chernykh V.P., Drogovoz S.M. Search for anti-inflammatory preparations among the derivatives of succinic acid heteryl amides / Kabashinyi V.I., Chernykh V.P., Drogovoz S.M. // Farmakol. Toksikol. - 1987. - Vol. 50. - No 1. - Pp. 94-97
- 7.Mumtaz S., Sumaira R., Wali Sh. Synthesis and Antimicrobial Activities of Amides of Chiral Benzyl Ethers of N-Boc Protected Aminols of L-amino acids with Succinic Acid / Mumtaz S., Sumaira R., Wali Sh. // Journal of the Chemical Society of Pakistan. - 2015. - Vol. 37. - No 2.- Pp. 407-417
- 8.Tyunina T.G., Kryuk T.V., Kudryavtseva T.A. Amidation kinetics of succinic anhydride by amine-containing drugs / Tyunina T.G., Kryuk T.V., Kudryavtseva T.A. // Journal of Physics. Conference Series. - 2020. - Vol. 1658. - Pp. 12063-12066
- 9.Kluge M., Rennhofer H., Lichtenegger H.C. Poly(ester amide)s from poly(alkylene succinate)s and rapid crystallizing amido diols: Synthesis, thermal properties and crystallization behavior / Kluge M., Rennhofer H., Lichtenegger H.C. // European Polymer Journal. - 2020. - Vol. 129. - No 4. - Pp. 109622-109629
- 10.Alkhzem A., Laabei M., Woodman T. Practical Synthesis of Polyamine Succinamides and Branched Polyamines / Alkhzem A., Laabei M., Woodman T. // Chemistry Open. - 2022. - Vol. 11. - No 10. - Pp. 147-152
- 11.Brzozowski Z., Gajewski F., Kozakiewicz J. Derivatives of succinic acid. II. Synthesis and hypoglycemic properties of various derivatives of N-(benzenesulfonyl)succinamide / Brzozowski Z., Gajewski F., Kozakiewicz J. // Acta Pol. Pharm. - 1985.- Vol. 42. - No. 3. - Pp. 244-250
- 12.Bany V.C., Twomey D. Antitubercular Substances: III. Monoesters and Monoamido-Derivatives of Alkyl Succinic Acids / Bany V.C., Twomey D. // Proceedings of the Royal Irish Academy. Section B: Biological, Geological, and Chemical Science. - 1948. - Vol. 51. - Pp. 152-162

13.Jiang M., Chen C., Ping L. Preparation of aqueous soluble polyamides from renewable succinic acid and citric acid as a new approach to design bio-inspired polymers / Jiang M., Chen C., Ping L. // Journal of Applied Polymer Science. - 2014. - Vol. 131. - No 2. - Pp. 89-96

14.Kolotova N.V., Dolshenko A.V., Kozminykh V. Substituted Amides and Hydrazides of 1,4Dicarboxylic Acids. Part 8. Synthesis and Hypoglycemic Activity of Substituted Amides and Hydrazides of Succinic Acid / Kolotova N.V., Dolshenko A.V., Kozminykh V. // ChemInform. - 2010. - Vol. 31. - No 16. - Pp. 31-37

15.Mammadyarov M.A., Abbasov V.M., Aliyeva F.Kh. Synthesis of esters of monodiethylamide of hexenylsuccinic acid and their investigation as the inhibitor of corrosion / Mammadyarov M.A., Abbasov V.M., Aliyeva F.Kh. // PPOR. - 2018. - Vol. 19. - No. 1. - Pp. 116-124

16.Tyurina T.G., Kryuk T.V., Kudryavsteva T.A. Study of succinic anhydride amidation by 2-aminothiazol / Tyurina T.G., Kryuk T.V., Kudryavsteva T.A. // Journal of Physics. Conference Series. - 2021. - Vol. 2052. - Pp. 12047-12053

17.Yakovleva-Nosar S.O., Derevyanko N.P., Yevlash A.S. A Search of the Efficient S-Hetarylsuccinate Landscape Design Plant Growth Stimulators Yakovleva-Nosar S.O., Derevyanko N.P., Yevlash A.S. // Biointerface Research in Applied Chemistry. - 2022. - Vol.12. - No 1. - Pp. 465-469

18.Doncheva S., Stoyanova Z., Velikova V. Influence of succinate on zinc toxicity of pea plants / Doncheva S., Stoyanova Z., Velikova V. // Journal of Plant Nutrition. - 2001. - Vol. 24. - No. 6. - Pp. 789-804

19.Stoyanova Z., Doncheva S. The effect of zinc supply and succinate treatment on plant growth and mineral uptake in pea plant / Stoyanova Z., Doncheva S. // Brasil Journal of Plant Physiology. - 2002. - Vol. 14. - No 7. - Pp. 141-153

20.Pat. 4846883A. US. 1996. Succinic acid derivatives and plant growth regulating compositions containing them / Matolcsy G., Kerekes G., Buban T., Vasarhelyi e. /

21.Pat. 0224551A1. EP. 1986. New succinic acid derivatives, plant growth regulating compositions containing them and a process for the preparation thereof / Kovacs J., Bela I., Gerley O. /

22.Knyazeva I.V., Vershinina O.V., Gudimo V.V. The effect of succinic acid on the productivity of *Lactuca sativa* L. in artificial agroecosystems / Knyazeva I.V., Vershinina O.V., Gudimo V.V. // Agronomy Research. - 2021. - Vol. 19. - No 2. - Pp. 36-52

23.Yoshikawa E., Hirai N., Wakabayashi K. Succinic and lactic acids as plant growth promoting compounds produced by rhizospheric *Pseudomonas putida* / Yoshikawa E., Hirai N., Wakabayashi K. // Canadian Journal of Microbiology. - 1993. - Vol. 39. - No 12. - Pp. 1150-1154

24.Kobets O.V., Bredikhina Yu.L., Zavgorodniy M.P. Prospects for the use of 2-(quinoline-4-ylthio) succinic acid derivatives in the technology of vegetative reproduction of *Thuya Occidentalis* L. and the *Platyclus Orientalis* (L) Franco horticultural varieties / Kobets O.V., Bredikhina Yu.L., Zavgorodniy M.P. // Scientific Bulletin of UNFU. - 2022. - Vol. 32.- No. 1. - Pp. 36-41

25.Pat. 5604177A. US. 1994. Method for stimulating plant growth using GABA and succinic acid / Kineersley A., Coleman R., Tolbert E. /

Технические науки / Technical sciences
2.1.5. Строительные материалы и изделия

УДК 691.534

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2024.16.1.006

РЕМОНТНО-РЕСТАВРАЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ДОЛОМИТОВОЙ
ИЗВЕСТИ

© Батаев Дена Карим-Султанович (а), Батаева Петимат Денаевна (а), Батаева Хава
Маршаниевна (а)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской
академии наук, bataeva_ggntu@mail.ru, г. Грозный

Аннотация. В статье приведены исследования свойств доломитового вяжущего – доломитовой извести, как одного из компонентов для приготовления ремонтно-реставрационного состава, используемого при ремонте, восстановлении и реставрации памятников истории и культуры. С целью подбора реставрационного состава проведены физико-механические испытания для каменной кладки стен башенных строений. Установлено, что разработанные составы соответствуют классам В2,5 (М35) и В3,5 (М50), тем самым удовлетворяя предъявляемым к ремонтно-реставрационным составам требованиям.

Ключевые слова: доломит, доломитовая известь, каустический доломит, ремонтно-реставрационный состав.

REPAIR AND RESTORATION COMPOSITIONS BASED ON DOLOMITE
LIME

© Bataev Dena Karim-Sultanovich (a), Bataeva Petiat Denaевна (a), Bataeva Khava
Marshanievna (a)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, bataeva_ggntu@mail.ru, Grozny

Annotation. The article presents studies of the properties of dolomite binder - dolomite lime, as one of the components for the preparation of repair and restoration composition used in the repair, restoration and restoration of historical and cultural monuments. In order to select a restoration composition, physical and mechanical tests were carried out for the masonry walls of tower buildings. It has been established that the developed compositions correspond to classes B2.5 (M35) and B3.5 (M50), thereby satisfying the requirements for repair and restoration compositions.

Key words: dolomite, dolomitic lime, caustic dolomite, repair and restoration composition.

ВВЕДЕНИЕ

Доломит - крайне распространенная горная порода минерала, входящего в группу карбонатов. Данное вещество имеет ряд весомых преимуществ в строительстве за счет своих вяжущих свойств, относительно легкой добычи и доступности. На удивление, материал, имея за собой немалое в объеме свое количество и число месторождений, не взыскал должного внимания к себе в прошлом.

Химическая формула $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Встречается в виде розового и белого доломита.

Белый доломит намного чище по минералогическому составу, чем розовый. Внешне часто имеет серые, светло-желтые, коричневые и бурые пятна. Его поверхность матовая, шероховатая. Сам материал пористый, местами слоистый. Хорошо подвергается теплообработке, за счет чего происходит возникновение новых веществ - доломитовых пород.

Все они имеют общий процесс создания, за исключением некоторых нюансов, способствующих формированию различных свойств у каждого.

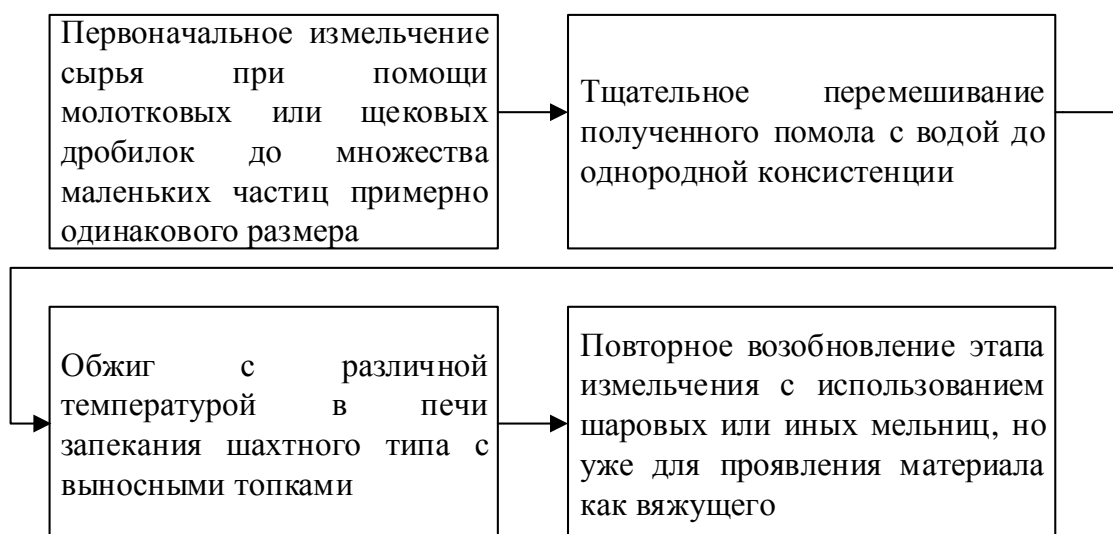


Рисунок 1. Схема производства вяжущих веществ из доломитовых горных пород

Схема изготовления представляет собой набор из нескольких циклов (Рисунок 1), таких как:

- первоначальное измельчение (т.е. обработка, включающая в себя дробление, обжиг и т.д.) сырья при помощи молотковых или щековых дробилок до множества маленьких частиц примерно одинакового размера (россыпь будет напоминать песок с наличием в нем несколько больших крупинок);

- тщательное перемешивание полученного помола с водой до однородной консистенции (важно убедиться в однородности для выведения удовлетворительных результатов);

- для лучшего сцепления и выявления ожидаемых свойств смесь подвергается обжигу с различной температурой (в зависимости от необходимого конечного продукта) в печи запекания шахтного типа с выносными топками (в среднем до трех часов);

- повторное возобновление этапа измельчения с использованием шаровых или иных мельниц, но уже для проявления материала как вяжущего.

В конечном итоге на выходе образуются сильные вещества с высокой плотностью и нормальной огнеустойчивостью. Сами доломитовые породы делятся на четыре типа, создание которых протекает с разной температурой обжига: каустический доломит, доломитовая известь, доломитовый цемент и огнеупорный материал (Рисунок 2).

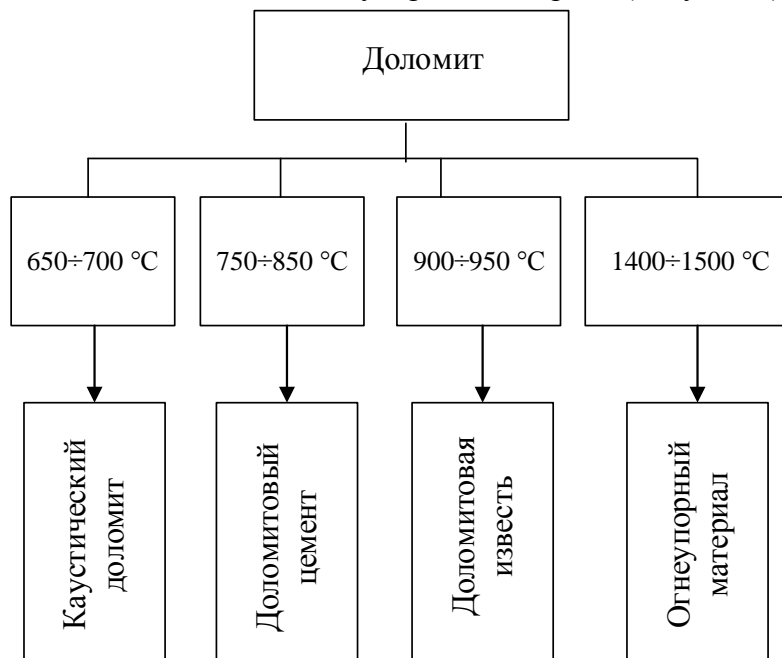


Рисунок 2. Температурная шкала продукции из доломита

Каустический доломит представляет собой порошок, полученный в результате обжига исходного материала в печи от 650 до 700 °С и далее тонко помолотый. Имеет молекулярную формулу $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$ и применяется в качестве связующего сырья в производстве.

Доломитовому цементу же необходимая температура обжига колеблется от 750 до 850 °С, с получением в итоге $\text{MgO} \cdot \text{CaO}$, но при повышении градусов до 1400-1500 °С в итоге образуется огнеупорный материал, используемый в металлургии и других сферах жизнедеятельности человека.

После обжигания в 900-950 °С и дальнейшего измельчения на выходе образуется доломитовая известь – сложное химическое вещество с формулой $\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{CaO}$.

Доломитовая известь, к сожалению, слабо изученное вещество, хотя для промышленного строительства, в том числе и для применения при ремонте, реставрации и восстановлении объектов культурного наследия предлагает потенциально хорошие возможности.

Доломитовая известь также представляет собой интерес в реставрационных работах. Наряду с обычными доступными материалами в прошлом использовалась в качестве вяжущего связующего компонента при строительстве многих памятников истории и культуры (башен, склепов). В ходе отбора и анализа образцов, взятых из швов каменной кладки акропольных и некропольных строений башенных сооружений было обнаружено, что в их составе также присутствует и доломит. Эта информация позволит узнать, каковы были способы изготовления этой горной породы в прошлом и каким способом использовалась на практике.

МЕТОДОЛОГИЯ

В настоящее время ведутся работы и исследования, где экспериментальным путем с использованием разрушающих и неразрушающих методов контроля качества поставлена цель найти максимально приближенные к оригиналу ремонтные составы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для подбора состава раствора для каменной кладки стен памятников башенного типа в стандартных формах были изготовлены образцы-балочки размером 4x4x16 см, которые испытывались в строительной лаборатории Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН (таблица 1).

Таблица 1. Экспериментальные составы раствора

№ состава	Сланцевая крошка, г.	Доломитовая известь, г.	Цемянка, г.	Вода, мл.	Клей казеиновый, г.	Древесная зола, г.	Гидравлическая известь, г.	Глина сырая, г.	Глина обожженная, г.	Гипс, г.
1	200	120	25	240	-	5	120	50	-	
2	300	194	20	290	-	20	150	50	-	
3	200	120	25	180	-	5	120	-	120	
4	250	220	25	190	-	20	-	-	220	
5	150	200	-	180	5	15	150	-	200	
6	150	120	25	170	5	-	250	-	120	
7	250	130	50	180	5	30	-	-	130	
8		260	25	130	5				260	2
9		270	25	195	10				270	1
10		300	25	230	5					1
11		300	25	215	5					
12		280	25	225	25		125		280	

Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства экспериментальных составов раствора

№ экспериментального состава	Прочность на растяжение при изгибе, кг/см ²	Прочность на сжатие, кг/см ²
1	1,1	3,82
2	1,2	21,3
3	0,4	21,6
4	0,4	3,1

5	4,7	25,4
6	2,3	15,4
7	5,4	58,2
8	0,4	-
9	-	-
10	-	11,6
11	-	-
12	-	45,8

В результате выполненных физико-механических испытаний установлено, что прочность на сжатие некоторых образцов ремонтного состава в возрасте 28 суток соответствует классам В2,5 (М35) и В3,5 (М50). Соответственно, данные составы удовлетворяют предъявляемым к ремонтно-реставрационным составам требованиям и могут быть использованы при проведении ремонтно-реставрационных работ на объектах культурного наследия.

ВЫВОДЫ

Изучение доломитовой извести пока что дало следующие предпосылки своих возможных преимуществ:

- при нахождении нужной и оптимальной температуры обжига значительно снизится выброс CO_2 , что ожидаемо положительно повлияет на выбросный аспект данного исследования и при экспериментах на фактической (горной) местности не оставит после себя в ближайшем будущем последствий для окружающей экологической системы;

- сократит время и расходы на производство низкоуглеродных вяжущих материалов, так как, при соблюдении нужных температурных процедур, происходит создание новой и замкнутой технологии производства, благодаря чему становится возможным сбережение ресурсов на изготовление изделий карбонатного твердения (при создании доломитовых пород используются отсева доломита и выбросы CO_2 , что позволяет конечному продукту снизить затраты на производство и оправдать себестоимость).

Разрабатываемые на основе доломитовой извести ремонтно-реставрационные составы максимально приближены к оригинальным и способствуют повышению качества работ и долговечности реставрируемых объектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шелягин В.В. Магнезиальный цемент (сырье, технология получения и свойства). М.-Л., Стройиздат. – 1933. – С.126.
2. Батаева П. Д. Магнезиальное вяжущее для приготовления ремонтно-реставрационного состава // Вестник Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук. – 2020. – № 4. – С. 43-49.
3. Батаева П. Д. Доломитовое вяжущее вещество для приготовления ремонтно-реставрационного состава / Х.М. Батаева // Вестник Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук. – № 1(9). – 2022. – С. 47-52.

4. Бикбау М.Я. Строительные материалы и изделия на основе высокопрочного магнезиального вяжущего из доломитового сырья / Рудный Д.И., Журавлев В.П., Полагаева Н.И // Строительные материалы. –1997. – №5. – С. 3-5.
5. Каминская А.Ю. Технология строительных материалов на магнезиальном сырье. Комплексные методы определения пригодности сырья и способы производства // Вильнюс: Моколас. – 1987. – С. 344.
6. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества // М.: Стройиздат. – 1979. – С. 476.
7. Кузнецов А.М. Производство каустического магнезита из местного сырья и его применение // М.: Госиздат. – 1948. – С. 150.

REFERENCES

1. Shelyagin V.V. Magnesia cement (raw materials, production technology and properties). M.-L., Stroyizdat. – 1933. – P.126.
2. Bataeva P. D. Magnesium binder for the preparation of repair and restoration composition // Bulletin of the Complex Scientific Research Institute named after. H.I. Ibragimov Russian Academy of Sciences. – 2020. – No. 4. – P. 43-49.
3. Bataeva P.D. Dolomite binder for the preparation of repair and restoration composition / Kh.M. Bataeva // Bulletin of the Complex Scientific Research Institute named after. H.I. Ibragimov Russian Academy of Sciences. – No. 1(9). – 2022. – P. 47-52.
4. Bikbau M.Ya. Construction materials and products based on high-strength magnesium binder from dolomite raw materials / Rudny D.I., Zhuravlev V.P., Polagaeva N.I. // Construction materials. –1997. – No. 5. – P. 3-5.
5. Kaminskas A.Yu. Technology of building materials based on magnesium raw materials. Complex methods for determining the suitability of raw materials and production methods // Vilnius: Mokolas. – 1987. – P. 344.
6. Volzhensky A.V. Mineral binders // М.: Stroyizdat. – 1979. – P. 476.
7. Kuznetsov A.M. Production of caustic magnesite from local raw materials and its application // М.: Gosizdat. – 1948. – P. 150.

РЕМОНТНО-РЕСТАВРАЦИОННЫЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОЙ ИЗВЕСТИ

© Батаев Дена Карим-Султанович (а), Батаева Петимат Денаевна (а), Батаев Адам Денаевич (а)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, bataeva_ggntu@mail.ru, г. Грозный

Аннотация. Вопросы, связанные с ремонтом, реставрацией и восстановлением памятников истории и культуры всегда актуальны, поскольку они имеют не только историко-культурное значение, но и являются важным фактором социально-экономического развития страны. В работе представлены результаты исследования свойств ремонтных составов на основе гидравлической извести, подтверждающие эффективность их использования при производстве ремонтно-реставрационных работ на объектах культурного наследия. При экспериментальном подборе ремонтно-реставрационных составов использовались методы разрушающего и неразрушающего контроля качества строительных материалов.

Ключевые слова: известь, гидравлическая известь, ремонтно-реставрационный состав, ремонт, восстановление, реставрация, памятники истории и культуры.

REPAIR AND RESTORATION COMPOSITIONS BASED ON HYDRAULIC LIME

© Bataev Dena Karim-Sultanovich (a), Bataeva Petimat Denaевна (a), Bataev Adam Denaevich (a)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, bataeva_ggntu@mail.ru, Grozny

Annotation. Issues related to the repair, restoration and restoration of historical and cultural monuments are always relevant, since they are not only of historical and cultural significance, but are also an important factor in the socio-economic development of the country. The paper presents the results of a study of the properties of repair compositions based on hydraulic lime, confirming the effectiveness of their use in repair and restoration work at cultural heritage sites. During the experimental selection of repair and restoration compositions, methods of destructive and non-destructive quality control of building materials were used.

Key words: lime, hydraulic lime, repair and restoration composition, repair, restoration, restoration, historical and cultural monuments.

ВВЕДЕНИЕ

Российская Федерация богата памятниками истории и культуры. Значительное их количество находится на Юге России. На территории одного Северного Кавказа сосредоточены тысячи разнообразных памятников истории, археологии и архитектуры. Это жилые и оборонительные сооружения, циклопические постройки, жилые, полубоевые и боевые башни, замковые комплексы, погребальные склепы, солнечные усыпальницы, древние языческие святилища и христианские храмы и др.

В Северо-Кавказском федеральном округе (СКФО) на учете находится более 300 объектов культурного наследия федерального значения и более 4000 объектов, обладающих признаками объектов культурного наследия. Однако на данной территории имеется множество неучтенных объектов культурного наследия. Только в горной части Чеченской Республики и Республики Ингушетия находится 239 боевых, 67 полубоевых, 1101 жилые башни с пристройками, 141 циклопических построек, 23 скальных убежищ, 28 отдельных заградительных стен, 1280 склепов, 175 святилищ и храмов.

Для проведения лабораторных исследований с целью определения физических и физико-механических показателей были отобраны пробы раствора кладки стен башенных строений. Лабораторными исследованиями, выполненными в соответствии с общестроительной методикой, установлено, что в составе раствора каменной кладки башен и башенных строений в определенных соотношениях присутствуют следующие компоненты: доломитовый песок, сланцевая крошка, цемянка, известь, в том числе и гидравлическая, казеин, зола и т.д.

Долговечность ремонтных и реставрационных растворов на гидравлической извести сравнительно высока, поэтому памятники истории и культуры XV-XVI вв., уцелевшие от техногенных воздействий все еще сохранили свою несущую способность.

Гидравлическую известь получают обжигом при температуре 900÷1000°C мергелей, содержащих 6÷25% примесей глины (Al_2O_3) и песка (SiO_2). Кроме этих примесей мергели содержат 3÷5% глинистые и песчаные примеси и 10÷15% углекислого магния [1].

Для получения гидравлической извести необходимы мергелистые известняки с равномерно распределёнными в них включениями, преимущественно, глинистыми. Качество гидравлической извести зависит от вида примесей.

Свойства гидравлической извести колеблются в зависимости от химического и минералогического состава и содержания примесей SiO_2 .

В качестве основной характеристики гидравлической извести используют гидравлический (основной) модуль, который представляет отношение CaO в % к процентному содержанию оксидов Si , Al и Fe .

$$ГМ = \frac{CaO}{SiO + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Значение гидравлического модуля для гидравлической извести колеблется в пределах от 1,6 до 10 [2, 3].

Различают сильногидравлическую известь ($ГМ = 1,6÷4,6$) и слабогидравлическую известь ($ГМ = 4,6÷10$).

В интервале $ГМ \leq 1,6$ получают романцемент, а $ГМ \geq 10$ – воздушную известь.

Гашение гидравлической извести производится водой, при этом частично известь распадается в порошок из гидрата окиси кальция.

Для получения из предельных известей вяжущих со свойствами, необходимыми для приготовления ремонтно-реставрационных составов вводится 3÷4% гипс.

В промышленных условиях производство гидравлической извести состоит из добычи и подготовки сырья (мергелей), обжига сырья и его помола. Мергелистый известняк добывают, дробят и сортируют методами, способами и средствами подобными производству гидратной извести. Обжиг производят при температуре $t = 900\div 1000$ °С [4].

При обжиге сырья (мергеля) при температуре $t = 900\div 1000$ °С получаем продукт, включающий окись кальция CaO, углекислый кальций CaCO₃ и бета-двухкальциевый силикат β -C₂S. Бета-двухкальциевый силикат получается при взаимодействии CaCO₃ с тонкодисперсным кварцем SiO₂.

Прочность и активность гидравлической извести зависит от присутствия C₂S, C₂AS, C₅A₃, сульфата кальция CaSO₄ и железистых соединений. При содержании в гидравлической извести 30÷40% вышеуказанных соединений дает прочность растворов 25÷30 кг/см², при 60÷80 – 180÷200 кг/см², что важно при подборе составов реставрационных смесей М 100÷150.

По стандарту прочность гидравлической извести составляет 20 кг/см². От режима обжига зависит качество гидравлической извести: недожог приводит к снижению активности, а пережог приводит к неравномерности изменения объема [5,6].

Особые свойства гидравлической извести предусматривают свой специфический порядок твердения – сначала в сухих условиях, затем во влажных условиях. От содержания в гидравлической извести свободной окиси кальция (CaO) зависит продолжительность начального твердения в воздухе. Определение продолжительности твердения гидравлической извести в воздушной среде входит в число основных целей при отработке технологии кладки стен при возведении объектов культурного наследия башенного типа [7].

Предварительные поисковые исследования показали, что истинная плотность гидравлической извести кустарного производства колеблется от 2,5 до 2,9 г/см³, насыпная объемная масса – от 600 до 700 кг/м³, а объемная масса в уплотненном состоянии – от 800 до 1000 кг/м³.

Реологические свойства, как, например, пластичность и удобоукладываемость, смесей на гидравлической извести существенно меньше, чем на гидратной извести.

Из-за значительного содержания в гидравлической извести ферритов, силикатов и алюминатов ремонтно-реставрационные смеси из нее имеют низкую водоудерживающую способность. Это обстоятельство весьма важно при отработке технологических приемов ремонта, восстановления и реставрации отдельных конструктивов объекта культурного наследия. При этом важно также учитывать и сроки схватывания исследуемого гидравлического вяжущего. В нашем случае следует отметить, что гидравлическая известь медленносхватывающееся вяжущее. Начало схватывания гидравлической извести кустарного производства, по нашим предварительным оценкам от 30 мин до 2,0÷2,5 часов, а конец схватывания – от 8,0 до 16,0 часов, что важно для производства работ в стесненных условиях на труднодоступных площадках, из-за чрезмерных величин потерь времени при производстве кладочных работ. Необходимо также учитывать, что схватывание гидравличе-

ской извести с увеличением тонкости помола увеличивается и наоборот. Схватывание может замедляться и при чрезмерно высоком содержании в вяжущем гидравлически активных компонентов.

На гидравлической извести можно получать ремонтные и реставрационные смеси как для сухих, так и для влажных условий эксплуатации, что весьма важно при проектировании работ по ремонту, восстановлению и реставрации объектов культурного наследия: памятников истории и культуры башенного типа.

МЕТОДОЛОГИЯ

В работе использовался экспериментальный метод разрушающего и неразрушающего контроля качества строительных материалов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Для подбора состава раствора для каменной кладки стен памятников башенного типа в стандартных формах были изготовлены образцы-балочки размером 4x4x16 см, которые испытывались в строительной лаборатории Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН (таблица 1).

Таблица 1. Экспериментальные составы раствора

№ состава	Сланцевая крошка, г.	Доломитовый песок, г.	Цемянка, г.	Вода, г.	Гидравлическая известь, г.	Известь-пушонка, г.	Древесная зола, г.
1	160	250,8	19,4	90	39	44,2	1
2	160	250,8	19,4	120	83	-	1
3	182	243,2	23	130	73	-	2
4	91	272	23,5	123	80,6	-	1
5	170	230	19	190	90	-	1
6	160	250	19	174	40	39	1
7	180	240	19	175	70	-	2
8	180	250	19	170	73	30	1
9	91	272	23	159	50	30	1

Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства экспериментальных составов раствора

№ экспериментального состава	Прочность на растяжение при изгибе, кг/см ²	Прочность на сжатие, кг/см ²
1	2,22	19,8
2	2,34	20,0
3	0,93	6,0
4	2,03	6,2
5	2,22	56,68
6	2,13	57,06
7	2,1	25,66
8	0,9	33,0
9	2,06	19,2

ВЫВОДЫ

В результате выполненных физико-механических испытаний установлено, что прочность на сжатие образцов № 5-6 ремонтного состава в возрасте 28 суток соответствует марке М50, поэтому эти составы могут быть использованы для ремонтно-реставрационных нужд на объектах культурного наследия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Батаева П.Д. Органо-неорганические вяжущие для ремонта и реставрации памятников истории и культуры башенного типа / С.Г. Шеина, С-А.Ю. Муртазаев, Д.К-С. Батаев // Материалы конференции «Актуальные вопросы современной науки: теория, технология, методология и практика», приуроченной к 60-тилетию член-корреспондента Академии наук ЧР, доктора технических наук, профессора Сайд-Альви Юсуповича Муртазаева. – Грозный: АЛЕФ, – 2021. – С. 129-135.
2. Батаева П.Д. Обзор составов и технологий для ремонта и реставрации объектов культурного наследия // Вестник Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук. – 2021. – № 5. – С. 49-53.
3. Башкатов Н.Н. Минеральные воздушные вяжущие вещества : учеб. пособие – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 148 с.
4. Михайловский Е.В. Реставрация памятников архитектуры. – М.: Стройиздат, 1971. – С. 55-58.
5. Вайвад А.Я. Магнезиальные вяжущие вещества. – Рига: Наука, 1971. – 315 с.
6. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества. Технология и свойства: учебник. - 3-е изд., перераб. и доп. – М: Эколит, 2011. – 472 с.

REFERENCES

1. Bataeva P.D. Organic-inorganic binders for the repair and restoration of historical and cultural monuments of the tower type / S.G. Sheina, S-A.Yu. Murtazaev, D.K-S. Bataev // Proceedings of the conference “Current issues of modern science: theory, technology, methodology and practice”, dedicated to the 60th anniversary of the corresponding member of the Academy of Sciences of the Chechen Republic, Doctor of Technical Sciences, Professor Said-Alvi Yusupovich Murtazaev. – Grozny: ALEF, – 2021. – pp. 129-135.
2. Bataeva P.D. Review of compositions and technologies for repair and restoration of cultural heritage objects // Bulletin of the Complex Scientific Research Institute named after. H.I. Ibragimov Russian Academy of Sciences. – 2021. – No. 5. – P. 49-53.
3. Bashkatov N.N. Mineral air binders: textbook. manual - Ekaterinburg: Ural Publishing House. University, 2018. – 148 p.
4. Mikhailovsky E.V. Restoration of architectural monuments. – M.: Stroyizdat, 1971. – P. 55-58.
5. Vaivad A.Ya. Magnesium binders. – Riga: Science, 1971. – 315 p.
6. Volzhensky A.V. Mineral binders. Technology and properties: textbook. - 3rd ed., revised. and additional – M: Ekolit, 2011. – 472 p.

ГЕНЕТИЧЕСКИЙ ПОЛИМОРФИЗМ СИСТЕМЫ ДЕТОКСИКАЦИИ КСЕНОБИОТИКОВ ПРИ САХАРНОМ ДИАБЕТЕ II ТИПА

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

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

(б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, зав. лабораторией эколого-генетического мониторинга живых систем, доктор биологических наук, petimat-lg@rambler.ru, г. Грозный.

(с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, заведующая отделом биологических исследований, кандидат биологических наук, dzhamalovam@list.ru, г. Грозный.

Аннотация. Исследованы ассоциации генотипов глутатион-S-трансфераз (GSTT1, GSTM1 и GSTP1) с сахарным диабетом II (СД II) в этнической группе чеченцев. Максимальный эффект выявлен при комбинации нулевых генотипов GSTT1 и GSTM1 усиливая риск СД II. Нулевой аллель Val гена GSTP1 совместно с GSTT1 и GSTM1 усиливает риск СД II более чем в 5 раз. Важно проводить подобные генетические исследования в различных популяциях для разработки прогностических схем и альтернативных стратегий лечения СД II.

Ключевые слова: полиморфизм генов, глутатион-S-трансферазы, сахарный диабет, чеченская популяция.

GENETIC POLYMORPHISM OF THE SYSTEM OF DETOXIFICATION OF XENOBIOTICS IN TYPE II DIABETES MELLITUS

© Bisultanova Zura Isanovna (a), Dzhambetova Petimat Makhmudovna (a, b)
Dzhamalova Aishat Zeudyevna (c)

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

(b) Complex Research Institute named after. H.I. Ibragimov RAS, Doctor of Biological Sciences, petimat-lg@rambler.ru, Grozny.

(c) Complex Research Institute named after. H.I. Ibragimova RAS, Head of the Department of Biological Research, Candidate of Biological Sciences, dzhamalovam@list.ru, Grozny.

Annotation. Associations of glutathione-S-transferase genotypes (GSTT1, GSTM1 and GSTP1) with diabetes mellitus II (DMII) in the Chechen ethnic group were studied. The maximum effect was detected with a combination of GSTT1 and GSTM1 null genotypes, increasing

the risk of diabetes II. The null allele Val of the GSTP1 gene, together with GSTT1 and GSTM1, increases the risk of diabetes II by more than 5 times. It is important to conduct similar genetic studies in different populations to develop prognostic patterns and alternative treatment strategies for T2DM.

Keywords. Gene polymorphism, glutathione-S-transferase, diabetes mellitus, Chechen population.

ВВЕДЕНИЕ

Глутатион-S-трансферазы (GST) относятся к группе мультигенных и многофункциональных ферментов детоксикации, которые защищают клетки от широкого спектра химических токсикантов и окислительного стресса. Окислительный стресс приводит к клеточной дисфункции, которая способствует патофизиологии таких заболеваний, как рак, атеросклероз и сахарный диабет. Важно оценить, связаны ли генотипы глутатион-S-трансфераз (GSTT1, GSTM1 и GSTP1) с сахарным диабетом 2 типа, поскольку полиморфные варианты этих генов нарушают способность противодействовать окислительному стрессу, который является особенностью диабета [2]. Множество исследований зафиксировали значительные популяционные различия в связи генов и их генетических маркеров с сахарным диабетом.

В связи с этим целью настоящего исследования явилось исследование характера влияния на риск развития сахарного диабета второго типа генотипов глутатион-S-трансфераз (GSTT1, GSTM1 и GSTP1) в этнической группе чеченцев.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Группы исследования включали 162 пациента с установленным диагнозом сахарный диабет II типа и 154 человека контрольной группы. Все участники дали добровольное согласие на участие в настоящем исследовании.

Генотипирование. ДНК экстрагировали из образцов соединительной ткани методом универсальной пробоподготовки. Из одного образца получали 160-180 мкл ДНК аликвоты, Концентрацию выделенной ДНК измеряли с помощью флуориметра Qubit 3.0. Генотипирование делеций генов GSTT1 и GSM1 проводили с использованием протокола мультиплексной ПЦР с двумя праймерами для каждого гена. Для генотипирования миссенс-мутации GSTP1 Le/Val использовали две пары праймеров: два внешних и два аллель специфичных. Информация о последовательности олигонуклеотидов, использованных в качестве праймеров приведена в таблице 1.

Таблица 1. Последовательность олигонуклеотидов для генотипирования аллельных форм генов GSTT1, GSTM1 и GSTP1

название гена	5' - 3' последовательность олигонуклеотидов
GSTM-F	GAACTCCCTGAAAAGCTAAAG C
GSTM1-R	GTTGGGCTCAAATATACGGTGG
GSTT1-F	TTCCTTACTGGTCCTCACATCTC
GSTT1-R	TCACCGGATCATGGCCAGCA
GSTP1-F	CCCAGTGACTGTGTGTTGATCAG
GSTP1-R	CCGTTACTTGGCTGGTTGATGTC

GSTP1-Fm	GACCTCCGCTGCAAATACA
GSTP1-Rm	TTGGTGTAGATGAGGGAGAC

Программу амплификации подбирали эмпирическим путем. Амплифицирование фрагментов ДНК, содержащих исследуемые области, проводили в термоциклере Thermal-Cycler (AppliedBiosystems™). Реакционную смесь, приготовленную в коровых наборах (ООО «ИзогенЛаб», Москва) подвергали денатурации при 94°C в течение 3 мин, с последующими 32 циклами при 94°C в течение 30 сек, при температуре отжига для соответствующих праймеров (61,3°C - 63,3°C) в течение 30 сек, и 62°C в течение 30 сек. Окончательный синтез длился 6 мин, при 72°. Полученные ампликоны подвергались горизонтальному электрофорезу в 1,8 % агарозном геле и визуализировались в проходящем через трансиллюминатор ЕСХ-13М (Франция) ультрафиолете с помощью красителя бромида этидия. Отсутствие делеций в генах GSTM1 и GSTT1 отмечалось наличием фрагментов с длиной 200 и 450 п.н (рис. 1).

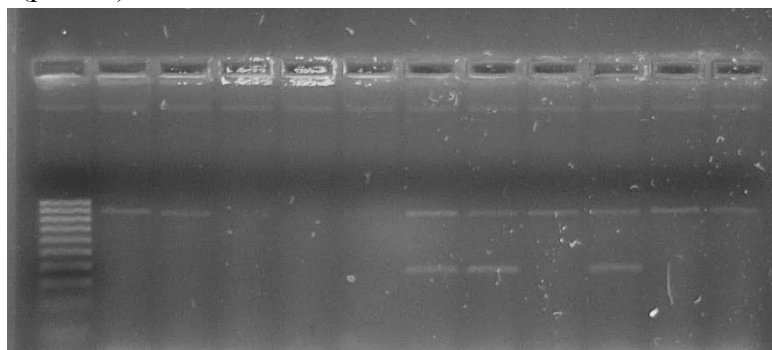


Рис. 1. Электрофореграмма амплифицированных фрагментов делеционных полиморфизмов генов GSTM1 и GSTT1

Полиморфный вариант гена GSTP1 отмечался тремя фрагментами в одной дорожке на гелевой пластинке, мутантные гомозиготы соответствовали двум фрагментам длиной 420 п.н, гомозиготы дикого типа – фрагментами длиной 270 п.н.

Статистическая обработка. Результаты генотипирования полиморфизмов генов детоксикации пациентов и контрольной группы сравнивались с использованием средних значений и стандартных отклонений. Для расчета значений P использовались два независимых t -критерия для непрерывных переменных и точный критерий Фишера для категориальных переменных. Распределение генотипов сравнивали с использованием анализа χ^2 Пирсона. Генотипы GSTT1 и GSTM1 классифицировались как нулевые (GSTT1*0 или GSTM1*0) или положительные (GSTT1*1 или GSTM1*1).

Для оценки риска СД2 с учетом генотипов вычисляли отношения шансов (ОШ) и 95% доверительные интервалы (ДИ) с помощью программы WinPeri, находящейся в открытом доступе. Ассоциативный анализ проводился с использованием четырех генетических моделей: доминантной, рецессивной, гетерозиготной и гомозиготной модели, Статистическую значимость определяли по значению $P < 0,05$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Генотипирование полиморфных вариантов генов GSTM1/T1 и GSTP1. В таблице 2 представлены результаты генотипирования: частота генотипов и аллелей GSTM1, T1 и P1, а также их комбинаций для группы пациентов с сахарным диабетом и для контрольной выборки. Нами не было обнаружено достоверных различий в распределении генотипов по полу в группе пациентов и группе контроля. Распределение генотипов GSTP1 среди пациентов с СД2 и контрольной группы соответствовало равновесию Харди-Вайнберга ($p = 0,661$ и $0,266$, соответственно),

В контрольной выборке частота нулевого генотипа GSTT1 составила 20,78%, GSTM1 - 36,36%. В выборке пациентов частота нулевых генотипов GSTT1, и GSTM1 распределилась следующим образом: 30,86 и 48,76%, соответственно. Сравнительный анализ частоты делеционного полиморфизма GSTT1 в двух выборках показывает, что нулевые генотипы среди лиц с сахарным диабетом встречаются значительно чаще, чем среди здоровых ($p = 0,054$). Аналогичная картина наблюдается при сравнительном анализе частоты нулевых генотипов полиморфного варианта гена GSTM1: в группе пациентов этот показатель составляет 48,76%, что существенно, выше по сравнению с контрольной выборкой 36,36%. Однако различия статистически не достоверны ($p = 0,180$). Результаты ассоциативного анализа показывают, что риск развития сахарного диабета повышается у лиц с нулевым генотипом GSTT1: ОШ= 1,70 (95%ДИ 1,02 – 2,84) и 1,34 (95%ДИ 0,89 – 2,01), соответственно.

В гене глутатион-S-трансферазы P1 GSTP1 был исследован самый распространённый полиморфизм A313G (rs1693), определяющий замену изолейцина на валин в кодоне 103. Генотипирование полиморфного варианта GSTP1 выявило три варианта генотипа в обеих выборках: Ile/Ile, Ile/Val, Val/Val. В группе контроля частота гомозигот Ile/Ile составила 41,56%, в группе лиц с сахарным диабетом - 38,27%. Гетерозиготные носители минорного варианта Ile/Val в контрольной выборке встречались с частотой 57,41%, в выборке пациентов – 52,59%. Частота мутантных гомозигот Val/Val среди здоровых участников составила 5,84%, в то время как среди пациентов гомозиготы по минорному аллелю встречались реже – 4,32%. Корреляционный анализ трех генетических моделей (рецессивной, доминантной, гомозиготной) не выявил значимой связи с риском развития СД2. Вместе с тем нами был отмечен протективный эффект положительного генотипа гена GSTM1 в отношении сахарного диабета в исследованной выборке ($p = 0,031$). Этот эффект существенно возрастал при совместном носительстве гомозиготного генотипа дикого типа гена GSTP1 Ile/Ile.

Нами также были исследованы генетические взаимодействия и возможный аддитивный эффект полиморфизмов генов GSTT1, GSTM1 GSTP1. Обнаружилось, что при одновременном носительстве с нулевых генотипов GSTM1 и GSTT1 риск развития сахарного диабета 2 типа увеличивается в два раза (ОШ = 2,01 при 95%ДИ (1,12 – 3,60)) ($p = 0,022$).

Наконец, мы обнаружили, что нулевые генотипы генов GSTT1, GSTM1 при взаимодействии с гомозиготным генотипом по минорному аллелю полиморфного варианта гена GSTP1 имели значимые различия между группой пациентов с нарушением метаболизма глюкозы и контрольной группой. (значение $p = 0,006$) (табл. 2).

Таблица 2. Распределение генотипов полиморфных вариантов генов GSTT1, GSTM1 GSTP1 у лиц с СД и без него

Ген	Генотип	Пациенты (n=162) (%)	Контроль (n=154) (%)	ОШ (95 % ДИ)	P
GSTT1	Ins/Del	112 (69,14)	122 (79,22)	0,59 0,35 – 0,98	0,054*
	Del/Del	50 (30,86)	32 (20,78)	1,70 (1,02 – 2,84)	0,054*
GSTM1	Ins/Del	83 (51,23)	98 (80,33)	0,60 (0,38 – 0,940)	0,031*
	Del/Del	79 (48,76)	56 (36,36)	1,34 (0,89 – 2,01)	0,180
GSTP1	Ile/Ile	62 (38,27)	64 (41,56)	0,87 (0,56 – 1,37)	0,567
	Ile/Val	93 (57,41)	81 (52,59)	1,19 (0,75 – 1,87)	0,484
	Val/Val	7 (4,32)	9 (5,84)	0,80 0,28 – 2,27	0,793
Два локуса					
GSTT1/ GSTM1	T1(Ins/Del / M1(Ins/Del)	68 (41,97)	71 (46,10)	1,00	0,497
	T1(Ins/Del)) /M1(Del/Del)	54 (33,33)	53 (34,42)	0,95 0,60 – 1,52	0,905
	T1(Del/Del) /M1(Del/Del)	39 (24,06)	21 (13,64)	2,01 (1,12 – 3,60)	0,022*
	T1(Del /Del)) / M1 (Ins /Del)	11 (6,79)	11 (7,14)	0,95 0,40 – 2,25	1,00
GSTT1 и GSTP1	T1(Ins/Del)) и Ile/Ile	42 (25,93)	59 (38,31)	0,56 0,35 – 0,91	0,022*
	T1(Ins/Del)) и Ile/Val	65 (40,12)	54 (35,06)	1,24 (0,79 – 1,96)	0,416
	T1(Ins/Del)) и Val/Val	5 (3,09)	9 (5,84)	0,51 (0,17 – 1,56)	0,281
GSTT1 и GSTP1	T1(Del/Del) и Ile/Ile	21 (19,14)	22 (14,28)	1,42 (0,78 – 2,58)	0,292
	T1(Del/Del) и Ile/Val	14 (8,64)	8 (5,19)	1,73 (0,71 – 4,23)	0,272
	T1(Del/Del) и Val/Val	13 (8,02)	2 (1,29)	6,63 (1,48 – 29,74)	0,006*
GSTM1(+ /+) и GSTP1	M1(Ins/Del) и Ile/Ile	49 (30,25)	66 (42,86)	0,58 (0,36 – 0,92)	0,026*
	M1(Ins/Del) и Ile/Val	29 (17,90)	26 (16,88)	0,94 (0,52 – 1,70)	0,880
	M1(Ins/Del) и	5	6	0,79	0,776

	Val/Val	(3,092)	(3,89)	(0,24 – 2,62)	
GSTM1(– /–) и GSTP1	M1(Del/Del) и Ile/Ile	33 (20,37)	29 (18,83)	1,10 (0,63 – 1,92)	0,778
	M1(Del/Del) и Ile/Val	35 (21,60)	25 (16,23)	1,42 (0,81 – 2,51)	0,252
	M1(Del/Del) и Val/Val	11 (6,79)	2 (1,29)	5,54 (1,21 – 25,27)	0,020*

Нулевой генотип GSTM1 в комбинации с генотипом Val/Val GSTP1 продемонстрировали самый высокий риск (ОШ = 4,12, 93% ДИ 1,11–13,31, $p = 0,032$), однако результаты требуют верификации, так как в контрольной выборке лиц с нулевого генотипа GSTM1 и одновременно гомозиготного по минорному аллелю 103 Val GSTP1 было незначительным (2 контрольных случая против 11 случаев).

ОБСУЖДЕНИЕ

Урбанизация и токсичность окружающей среды увеличивает частоту метаболических нарушений, в частности, при сахарном диабете 2 типа. Соответственно, риск развития СД2 может являться с различными вариантами генотипов, осуществляющих биотрансформацию ксенобиотиков. Глутатион S-трансферазы (GST) представляют собой группу генов, полиморфизмы которых могут ухудшать способность человека защищаться от окислительного стресса и повышать восприимчивость к хроническим заболеваниям, таким как диабет [4, 5].

В этом исследовании нами были проанализированы полиморфизмы GSTT1, GSTM1 и GSTP1 в связи с СД2 у 162 пациентов и 154 здоровых лиц контрольной выборки, проживающих в Чеченской Республике.

GSTT1 и GSTM1 являются наиболее распространенными полиморфизмами ферментов GST, имеющими серьезные этнические различия в человеческих популяциях, и они изучены наиболее широко. Гомозиготные минорные генотипы по генам GSTT1 и GSTM1 приводят к отсутствию функционально активных форм фермента. Делеция 30 кб встречается в нулевом генотипе GSTT1, частота которого составляет от 11% до 48% в разных популяциях, тогда как делеция 13 кб встречается в нулевом генотипе GSTM1, частота которого в популяции составляет от 20% до 60%. [1].

В нескольких исследованиях сообщалось, что минорный аллель гена GSTM1 выявляется в основном у пациентов, что предполагает больший риск развития СД2, что подтверждает гипотезу о том, что нулевой генотип снижает антиоксидантную способность, что приводит к повреждению клеток из-за действия. Однако последний метаанализ Liu LS и др. (2022), целью которого исследование наличия связи и достоверность статистически значимых связей между полиморфизмами GSTM1, GSTT1 и GSTP1 с риском СД2 показал отсутствие таковой [3].

Настоящее исследование показывает, что общий наблюдаемый диапазон частоты генотипов GSTM1, GSTT1 и GSTP1 в контрольной популяции был сопоставим с частотой генотипов указанных генов во многими европейскими популяциями (табл. 2). Поиск ассоциаций между полиморфными вариантами генов группы GST и риском развития сахарного диабета второго типа у жителей ЧР обнаружил наличие связи как отдельных вариантов

отдельных генов, так и их комбинированное влияние. При этом наиболее сильный эффект обнаруживался для лиц, несущих комбинацию нулевых генотипов GSTT1 и GSTM1 (ОШ = 2,96 (при 95%ДИ 1,46 -3,96, $p < 0,002$), показывая, что комбинированный эффект двух нулевых аллелей является более высоким фактором риска для диабета. Вместе с тем, нулевой аллель Val гена GSTP1 совместно с нулевым генотипом GSTT1 и GSTM1 усиливает риск развития сахарного диабета (II) более чем в 5 раз. Тогда как положительные генотипы защищают организм от окислительного стресса и, соответственно, снижают риск развития СД2. Эти различия во вкладе полиморфизмов в риск развития СД2 могут быть связаны с происхождением, географической изоляцией, испытываемой этнической популяцией, а также с их пищевыми привычками и образом жизни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что одним из факторов развития СД2 является окислительный стресс, а ферменты глутатион S-трансфераз снижают уровень активных форм кислорода. Однако, исследования по изучению ассоциаций глутатион-S-трансфераз и риска развития сахарного диабета 2 типа для разных популяций дают противоречивый результат. Существуют значительные различия среди различных этнических групп населения по всему миру. Поэтому крайне важно проводить такие генетические исследования в различных популяциях, чтобы разработать прогностические схемы и альтернативные стратегии лечения этого заболевания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Amer MA, Influence of glutathione S-transferase polymorphisms on type-2 diabetes mellitus risk. /Amer MA, Ghattas MH, Abo-Elmatty DM, Abou-El-Ela SH //Genet Mol Res.2012 - №10.– P.3722–3730.
2. Li Y, Association of GSTs polymorphisms with risk of gestational diabetes mellitus. /Li Y, Li S, Zhai Q, Hai J, Wang D, Cao M, Zhang Q. //Int J Clin Exp Pathol. 2013 - №8(11). – P.13191-13196
3. Liu LS, Individual and combined effects of the GSTM1, GSTT1, and GSTP1 polymorphisms on type 2 diabetes mellitus risk: A systematic review and meta-analysis. /Liu LS, Wang D, Tang R, Wang Q, Zheng L, Wei J, Li Y, He XF. //Front Genet. 2022 - №7(13). – P.959-291.
4. Mastana S.S., Influence of glutathione S-transferase polymorphisms (GSTT1, GSTM1, GSTP1) on type-2 diabetes mellitus (T2D) risk in an endogamous population from north India. /Mastana S.S., Kaur, A., Hale, R. et al. //Mol Biol Rep.2013-№40.– P.7103–7110.
5. Stoian A, Influence of GSTM1, GSTT1, and GSTP1 Polymorphisms on Type 2 Diabetes Mellitus and Diabetic Sensorimotor Peripheral Neuropathy Risk. /Stoian A, Bănescu C, Bălașa RI, Moțățianu A, Stoian M. Moldovan VG, Voidăzan S, Dobreanu M, //Dis Markers. 2013 - №23.– P.648-694.

REFERENCES

1. Amer MA, Influence of glutathione S-transferase polymorphisms on type-2 diabetes mellitus risk. /Amer MA, Ghattas MH, Abo-Elmatty DM, Abou-El-Ela SH //Genet Mol Res.2012 - №10 .– P.3722–3730.

2. Li Y, Association of GSTs polymorphisms with risk of gestational diabetes mellitus. /Li Y, Li S, Zhai Q, Hai J, Wang D, Cao M, Zhang Q. //Int J Clin Exp Pathol. 2013 - №8(11). – P.13191-13196.

3. Liu LS, Individual and combined effects of the GSTM1, GSTT1, and GSTP1 polymorphisms on type 2 diabetes mellitus risk: A systematic review and meta-analysis. /Liu LS, Wang D, Tang R, Wang Q, Zheng L, Wei J, Li Y, He XF. //Front Genet. 2022 - №7(13). – P.959-291.

4. Mastana S.S., Influence of glutathione S-transferase polymorphisms (GSTT1, GSTM1, GSTP1) on type-2 diabetes mellitus (T2D) risk in an endogamous population from north India. /Mastana S.S., Kaur, A., Hale, R. et al. //Mol Biol Rep.2013-№40.– P.7103–7110.

5. Stoian A, Influence of GSTM1, GSTT1, and GSTP1 Polymorphisms on Type 2 Diabetes Mellitus and Diabetic Sensorimotor Peripheral Neuropathy Risk. /Stoian A, Bănescu C, Bălașa RI, Moțățianu A, Stoian M. Moldovan VG, Voidăzan S, Dobreanu M, //Dis Markers. 2013 - №23.– P.648-694.

БИОРАЗНООБРАЗИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ, КАК ОСНОВА УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ

© Батхиев Асланбек Магомедович (а)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской Академии Наук, лаборатория биоразнообразия и экологии биологических систем, ведущий научный сотрудник, к.б.н., aslanbek60@mail.ru, г. Грозный.

Аннотация. В статье рассматривается значение биологического разнообразия природных экосистем Чеченской Республики и характеризуются основные проблемы его состояния, как основы поддержания благоприятной среды для жизни и здоровья человека. Содержание данной публикации показывает важность сохранения биоразнообразия, как абсолютно необходимого условия для обеспечения экологической безопасности в республике. В статье сформулированы и представлены на обсуждение основные и приоритетные задачи сохранения биоразнообразия Чеченской Республики, требующие неотложной реализации в целях поддержания экологической безопасности ее территории. Раскрывается содержание этих задач.

Ключевые слова: биоразнообразие, экологическая безопасность, экосистемы, ландшафты, антропогенная трансформация, охрана видов, Красные книги, ООПТ, лесоразработки, чужеродные виды, мониторинг, устойчивое развитие.

BIODIVERSITY AND ENVIRONMENTAL SAFETY OF THE CHECHEN REPUBLIC AS A BASIS FOR SUSTAINABLE DEVELOPMENT

© Batkhiev Aslanbek Magometovich (a)

(a) CI RAS, cand. biol. sciences, associate professor, leading researcher, aslanbek60@mail.ru, Grozny

Annotation. The article discusses the significance of the biological diversity of natural ecosystems of the Chechen Republic and characterizes the main problems of its condition as the basis for maintaining a favorable environment for human life and health. The content of this publication shows the importance of biodiversity conservation as an absolutely necessary condition for ensuring environmental safety in the country. A brief analysis of the unfavorable trends in the deterioration and degradation of biological biodiversity is given, a number of reasons that led to this are outlined. The article formulates and presents for discussion the main and priority tasks of biodiversity conservation in the Chechen Republic, which require urgent implementation in order to maintain the ecological safety of its territory. The content of these tasks is revealed.

Keywords. Biodiversity, ecological safety, ecosystems, anthropogenic transformation, species protection, Red Books, protected areas, logging, alien species, monitoring, sustainable development.

ВВЕДЕНИЕ

Современный период развития Чеченской Республики характеризуется активизацией освоения горных и равнинных территорий и хозяйственной деятельности населения, развития различных форм массового туризма, трендом климатических изменений. Возникают различные масштабные, часто негативные, экологические проблемы, в связи с усиливающимися деструктивными формами антропогенного воздействия на все компоненты окружающей среды. Как результат - деградируют и разрушаются природно - территориальные комплексы, обедняется и сокращается биологическое разнообразие, ухудшается здоровье населения Чеченской Республики и экологическая безопасность ее территории. Об этом имеется ряд публикаций в научной литературе [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

Биологическое разнообразие в природе является, как основой поддержания благоприятной среды для жизни и здоровья человека, так и необходимым и обязательным условием для оптимального состояния, функционирования и продуктивности любой экосистемы. Сохранение биоразнообразия абсолютно необходимо для обеспечения экологической безопасности и России в целом, и любого ее региона, в том числе и Чеченской Республики.

В настоящее время повсеместно сложилась достаточно тревожная тенденция постепенной деградации биологического разнообразия, а следовательно, и ухудшения экологической безопасности в целом. Как известно, именно биоразнообразие видов является главным условием, основой, устойчивого развития любой страны, нации, региона, особенно горного, каким и является Чеченская Республика. Ведь по оценке известного ученого, ведущего специалиста по оценке биоразнообразия и состояния природных экосистем Р.И. Дзуева [10] именно в горных регионах сосредоточено до 75 % видов наземных позвоночных и большинство эндемичных видов животных. Большинство видов сосудистых растений также произрастает в горах.

По последним данным, в Чеченской Республике, исходя из наличия 8 высотных поясов и самых разнообразных природных местообитаний, в настоящее время выявлено до 2200 видов растений и 495 видов только позвоночных животных, большинство из которых обитает в горах. [11]. В связи с таким разнообразием условий Чеченская Республика имеет высокие параметры и биоразнообразия, и коэффициента ценности своих экосистем (табл. 1).

Таблица 1. Параметры биоразнообразия и коэффициенты ценности горных экосистем ЧР

Регион	Флора сосудистых растений, видов на 100 кв. км.	Фауна гнездящихся птиц, видов на 100 кв. км.	Фауна млекопитающих, видов на 100 кв. км.	Коэффициент ценности экосистем.
Чечня	678	160	51	0,80
Площадь естественных кормовых угодий				
Регион	Площадь травяных кормов. угодий по госу- дарств. земель- ной статистике,	Доля в тра- вяных кор- мовых угодь- ях, в %	Площадь травяных кормов. угодий по госу- дарств. зе- мельн. и лесной статистике	Доля всех травяных экосистем в %.

	тыс. га		Суммарно тыс. га	
Чечня	615,90	39,36	667,40	42,65

Запасы ресурсов растительного сырья, в тыс. тонн.				
Регион	Грибы	Ягоды	орехи	Лекарств. растения.
Чечня	49,1	2,6	0,3	0,3
Степень и основные факторы трансформации горных экосистем				
Регион	Площадь в тыс. кв. км.	Доля полностью антропогенно-нарушенных земель в %	Основные формы антропогенной трансформации.	
Чечня	14,8 тыс. кв. км.	30,5	Выпас скота, последствия военных действий.	

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Однако к настоящему времени на территории республики начинает проявляться тенденция к ухудшению ландшафтно - экологической обстановки, что отрицательно сказывается на состоянии экосистем и биоресурсов ЧР, ее животного и растительного мира, а следовательно, и на состоянии экологической безопасности региона в целом. Причин такого ухудшения ситуации с экологической безопасностью немало, ведь горные экосистемы, биогеоценозы, сформировались за счет быстрых эволюционных преобразований существовавших в них организмов [12]. Поэтому они так чувствительны, уязвимы и слабоустойчивы по отношению к внешним воздействиям.

Основные принципы и механизмы сохранения и устойчивого использования биологического разнообразия для развития территорий и повышения их экологической безопасности уже изложены в Национальной стратегии сохранения биологического разнообразия России [13], и других соответствующих документах.

Исходя из этого, система управления биоразнообразием должна опираться на экосистемный анализ ситуации, в пределах экологических территорий, включая бассейны крупных рек (Терек; Сунжа), опираясь на принципы неистощительного использования природных ресурсов и комплексную оценку значения природных объектов для устойчивого развития и обеспечения экологической безопасности. Деградация такого важного компонента любой экосистемы, как живое вещество, неизбежно приведет и к деградациии самой экосистемы, ее резкому обеднению и разрушению и полной ликвидации всех ее экосистемных услуг. И растения, и животные выполняют свою средопреобразующую роль, способствуют осуществлению и активизации круговорота веществ, насыщению трофических уровней, обогащению пищевых цепей. В результате повышается функциональная деятельность таких экосистем, объем вырабатываемой ими органической продукции и экосистемных услуг, устойчивость и стабильность состояния самих экосистем. Это обеспечивает и экологическую безопасность данной территории. Она является гораздо более устойчивой к антропогенному воздействию, неблагоприятным изменениям внешней среды, в состоянии быстро восстанавливать и воспроизводить свои ресурсы, сохраняя благоприятные условия для проживания человека и его жизнедеятельности.

Следовательно, необходимо обращать опережающим образом внимание на следующие первоочередные и приоритетные задачи сохранения биоразнообразия, требующие неотложной реализации в Чеченской Республике.

1. В области сохранения, восстановления и неистощительного использования биоразнообразия:

- принятие превентивных мер для сохранения крупных массивов малонарушенных экосистем, сохранивших все свое многообразие природных компонентов, в объемах, достаточных для их сохранения.

В Чеченской Республике, в силу длительной незаселённости горных территорий, таких экосистем немало. В первую очередь, это касается Галанчожской котловины, расположенной в поясе субальпийских лугов, полностью сохранившегося в естественном состоянии, с захватом лесного пояса. Территория является своего рода рефугиумом, местом сохранения многих ландшафтно-зональных видов горных экосистем, местом концентрации в ее окрестностях и таких редких видов, как кавказский тетерев, безоаровый козел, многих растений, а также медведя, и других видов позвоночных и беспозвоночных животных. Крутые скально-каменистые биотопы чередуются здесь с разнотравно-высокотравными субальпийскими лугами, участками лесных массивов. Особую ценность представляет наличие вблизи горного хребта Байсты – Лам, на склонах которого постоянно обитает местная популяция безоарового козла. Данная территория может оцениваться, как одна из оптимальных для выпуска здесь переднеазиатского леопарда, согласно программе его интродукции на территории Чеченской Республики, в рамках реализации Проекта Российского отделения МСОП по восстановлению ареала этого вида на Северном Кавказе.

Учитывая наличие в Галанчоже крупного высокогорного озера и значительных лесных участков и роц, обоснованно рекомендовать создание в Галанчожской котловине Национального природного парка, в целях сохранения этих эталонных естественных экосистем, с их животным и растительным миром. Учитывая, что в саму котловину уже проложены отличные дороги и проведены линии электропередач, освоение этой территории неизбежно.

Следовательно, необходимо оперативно предпринять меры по созданию такого парка, с выделением обширной заповедной зоны и обеспечению экологической безопасности Галанчожского района ЧР через устойчивое сохранение всех его природных компонентов. Для развития туризма и хозяйственного освоения следует выделить зону хозяйственно-рекреационного использования.

–

Неотложной реализации требует задача сохранения и восстановления эталонов естественных экосистем в пределах антропогенно – преобразованных территорий, особенно в полупустынно – степной зоне Чеченской Республики в целях поддержания экологической безопасности данной экосистемы. Территория, полупустыни (или сухих бурунных степей), охватывает в основном, Терский песчаный массив, и относится к зоне недостаточного увлажнения, неустойчивости и уязвимости природных экосистем. Как отмечал И.А. Байраков «Нерациональное и бессистемное использование природных кормовых угодий, высокие нагрузки, нередко в 2-5 раз превышающие их кормовую емкость привели к нарушению стабильности и деградации, прогрессирующему опустыниванию» [14, с. 13

]. По его данным, до 80% площади степных угодий этой территории уже деградировали и подвержены дефляции. Сложившееся положение, с учетом глобального потепления и повышения летних температур, грозит дальнейшей аридизацией ландшафтов полупустынно – степной зоны, заменой разнообразия фито и зооценозов на малопродуктивные сухолюбивые комплексы и резким снижением выработки органической продукции и экологических услуг данной экосистемы из-за аридизации. Налицо угроза экологической безопасности обширной территории Затеречья в связи с тенденцией разрушения и деградации биоразнообразия.

Здесь, в первую очередь, следует обратить внимание на проблемы озера "Степная жемчужина», расположенного в Шелковском районе Чеченской Республики, и его окрестностей.

Этот памятник природы является своего рода оазисом, центром концентрации животных в полупустыне северного типа, сохраняющим все многообразие генетического фонда видов, адаптированных к условиям полупустынной зоны. Общая площадь этого водно-болотного угодья, вместе с окрестностями, составляет 1500га, из которых 1100 га относится к водной поверхности, к лесопокрытой суше - до 50 га, и около 50 га относится к сельскохозяйственным угодьям. Здесь обитают не менее 60 видов водно-околоводных птиц. из которых 9 видов занесены в Красную книгу МСОП и России [15], а только из редких видов млекопитающих Чеченской Республики, занесенных во второе издание Красной книги [16], отмечена встречаемость 3 видов - кавказского благородного оленя, камышового кота, перевязки южнорусской. В самом озере нагуливается и нерестится до 20 видов рыб.

Среди них много и ценных промысловых видов [17]. Уникальное по своему биоразнообразию, озеро является зоологическим ядром данного ландшафта, откуда происходит выселение и пополнение видами биоразнообразия окрестных сухостепных территорий. Таким образом до недавнего времени поддерживалось их экологическое равновесие и баланс, а следовательно, и экологическая безопасность.

Однако, в настоящее время в районе озера провели углубительные работы канала «Средний» Терско - Кумской оросительной системы, без консультаций с учеными, в целях повышения возможностей мелиорации в связи с развитием фермерских хозяйств по выращиванию с/х. культур. В результате произошел дренаж подпочвенной влаги на обширной территории степного ландшафта. Пересохли многочисленные мелкие озера и водно-болотные угодья – станции гнездования, кормления и переживания неблагоприятных условий большого количества видов птиц, во многом редких и охраняемых, Деградировали разнотравье и кустарники, места обитания и источник питания для зеленоядных позвоночных (в первую очередь, млекопитающих) и беспозвоночных. Усилилась ксерофитизация растительного покрова, что привело к снижению ее продуктивности, а следовательно, и к уменьшению продуцируемой биомассы как продуцентов, так и консументов 1 и 2 порядков. Отрицательно сказалось это и на получении продукции фермерскими животноводческими хозяйствами. Само озеро «Степная жемчужина» уменьшило свой объем, отступив от береговой линии до 2 – 3 метров и обмельчав. По информации местного охотоведа Е. Сумачева, это привело к массовой гибели прибрежной молоди рыб и птенцов околоводно-водных видов птиц, питающихся этой молодью, нарушению структуры биоценоза. Последствия такого нарушения экологической безопасности могут привести в дальнейшем к стойкому опустыниванию, потере биоразнообразия и большому экологическому

и экономическому ущербу. Для обеспечения экологической безопасности территории района требуется установить дамбы на определенных участках канала «Средний», для регуляции потребления воды из канала и ликвидации дренажа подпочвенных вод. Данный вопрос в настоящее время решается.

2.

Приоритетной задачей сохранения биоразнообразия, обеспечивающей сохранение экологической безопасности, является сохранение и восстановление редких и находящихся под угрозой исчезновения видов и их мест, особенно занесенных в Красных книгах РФ и ЧР к первой категории охраны [18, 15]. Ведь каждый вид обладает уникальными, только ему присущими особенностями и свойствами, обусловленными наличием неповторимого, оригинального генофонда и проявляющимися в критериях вида. И эти свойства и особенности могут иметь в будущем огромное практическое и теоретическое значение. Кроме того, каждый вид выполняет свою незаменимую роль в биосфере с функциональной, экологической точки зрения, как неотъемлемой части природы, ее незаменимого компонента.

В Чеченской Республике выявлено 24 вида только животных, отнесенных к первой категории редкости и нуждающихся в особом внимании к их охране и восстановлению. а всего во второе издание Красной книги Чеченской Республики внесено 220 видов грибов и растений и 180 видов животных, для которых выявлены и приведены лимитирующие их существование факторы и предложены меры различного природоохранного уровня. Сохранение и воспроизводство этих видов, с их индивидуальными функциональными свойствами, позволит внести свою лепту и в поддержание экологической безопасности различных экосистем Чеченской Республики.

2. Большой ущерб экологической безопасности Чеченской Республики приносят еще имеющая место лесодобыча в горных районах республики. Хотя и горные леса относятся к лесам первой категории, запрещенным к лесоразработкам, однако под видом санитарных рубок это происходит в Урус - Мартановском районе, Ачхой – Мартановском районе, в других местах. Добывается и вывозится спелый бук и другая деловая древесина. Вызывает беспокойство и то, что в республике активно сдаются в аренду значительные участки горных территорий с лесами в различных районах, где арендаторы, как собственники, становятся единоличными владельцами лесных массивов, использующих как древесину, так и другие имеющиеся биологические ресурсы. Контроль и проверка их деятельности, как частных предпринимателей, ограничена в настоящее время различными указами и распоряжениями. А ведь самовосстановление горных лесов весьма затруднено и любые виды рубок могут привести к необратимой деградации экосистем. Происходит замена ценного векового леса на второстепенные виды деревьев, изменяется микроклимат. Ухудшается почва, происходит потеря водосохраняющих свойств и производительности органического вещества. Нарушается внутренняя структура биоценозов, их способность к саморегуляции и самовоспроизводству. Все это ведет к истощению биоразнообразия, как основного ресурса и к деградации лесных экосистем, потере ими своих экосистемных услуг, а следовательно, и к нарушению экологической безопасности горных территорий в итоге. Возникает неустойчивость природно-территориального комплекса в целом, что может приводить к деструктивным процессам – селам, паводкам, оползням.

Примерами очевидных последствий таких экологических нарушений в республике стало оголение горных склонов и сокращение общей площади земель лесного фонда ЧР более чем на 28 тысяч га в лесном поясе, охват оползневыми и селевыми явлениями более 800 гектаров горных склонов (табл 2). Особенно пострадали в свое время Ножай-Юртовский, Веденской районы республики, Снижается речной сток, многие мелкие реки и родники уменьшили свой дебит или даже пересохли [19].

Таблица 2. Показатели антропогенной нарушенности экосистем ЧР

№	Наименование показателей	Показатели
1	Сокращение площади лесного фонда	До 28 тыс. га в среднегорье
2	Площади, охваченные оползнями и селями	До 800 га (Ножай - Юртовский р-он, Веденской р-он и др.
3	Площади антропогенно поврежденных лесов.	29 800 га
4	Площадь повреждения лесных культур	1160 га
5	Доля полностью антропогенно нарушенных земель ЧР	До 30,6 %
6	Территория, характер критической или напряженной экологической обстановкой.	До 63 %

Важно отметить, что данные процессы особенно активны в условиях полупустынного типа поясности, к терскому варианту которого относится территория Чеченской Республики [20]. Ему свойственно влияние суховеев со стороны полупустынной зоны и, в целом, пустынь Средней Азии, на горные склоны и лесной пояс, оказывающее аридизирующее воздействие, остепнение высокогорных ландшафтов. Наличие высокоствольных вековых лесов в естественном состоянии играет важную роль превентивной защиты от такого воздействия. И любая массовая вырубка леса только ослабляет эту защиту, усиливая остепнение. Исходя из этого, а также с учетом тренда глобального потепления климата, восстановления лесной растительности в прежнем виде, особенно бука, каштана, других мезофильных видов, после рубок уже не происходит. Разрушается исторически сложившийся комплекс лесных биоценозов, возникают просеки, представленные малопродуктивными лесокустарниковыми зарослями со второсортной дендрофлорой остепненного типа.

Соответственно, уменьшается и меняется биоразнообразие животного мира, почвенной фауны, микроорганизмов. В итоге нарушается экологическая безопасность горной территории, ведущая к потере биологических и водных ресурсов, ослаблению склонов, усилению экзогенных процессов, ксерофитизации ландшафтов.

Значительный массив деловой древесины вырублен и на равнине, в пойменных лесах реки Терек и устья р. Сунжи. Полностью исчезли дубовые рощи в окрестностях сел, расположенных вдоль Терека, таких как с. Червленое, Брагуны, Старогладовское и другие. Их восстановление в условиях глобального потепления климата уже невозможно без искусственного выращивания.

3. Отдельным и очень важным вопросом поддержания экологической безопасности Чеченской Республики, в аспекте сохранения и использования биологического разно-

образия, является совершенствование контроля за ввозом и внедрением в экосистемы чужеродных и генетически модифицированных видов, за проведением акклиматизационных работ. Следует принимать всяческие меры по предотвращению таких процессов расселения чужеродных видов и их распространения в природных экосистемах Чечни, ликвидации последствий таких процессов. В этой связи вызывает тревогу сложившаяся практика обогащения фауны Чеченской Республики видами чужеродных копытных, не обитавших на ее территории и чуждых условиям ее природы, без обсуждения и согласования этого с научным сообществом. Так, за последние несколько лет, по данным из открытых информационных источников, на территорию республики было завезено и выпущено в угодьях Ножай-Юртовского, Веденского, Итум-Калинского и других районов более 1000 голов пятнистого оленя, обитателя Дальнего Востока. Из Архангельской области завезли несколько сот маралов, в окрестностях Беноя, Ножай-Юртовского района, выпустили, согласно информации в прессе, даже несколько десятков голов муфлона – дикого горного барана, также никогда не обитавшего на территории республики. Завезены в высокогорье яки в начительном количестве.

Такие чуждые местным условиям и местной фауне инвазийные виды будут отрицательно влиять на состояние растительного покрова и других природных компонентов природных экосистем, составлять конкуренцию местным видам в борьбе за существование по всем параметрам биоэкологии, по которым им будут свойственны общие потребности. так как для завозных видов в природе Чеченской Республики нет свободных экологических ниш. Они заняты, хоть и немногочисленными, но местными видами. и пополнять фауну республики нужно такими же, местными генетическими формами, видами. Кроме того, будет происходить загрязнение генетического фонда местных аборигенных популяций, адаптированных именно к обитанию в местных условиях, при скрещивании с близкородственными завозными видами, . Возникает опасность и передачи различных опасных заболеваний и гельминтов, к которым у аборигенных видов, в данном случае копытных, может не иметься иммунитета. Все это может привести к их вырождению, падению численности и деградации структуры и функционирования экосистем, что негативно отразится и на экологической безопасности их состояния в целом.

4. Обеспечение экологической безопасности любой территории, в том числе и Чеченской Республики, во многом зависит и от состояния работы по сохранению и развитию системы особо сохраняемых природных территорий (ООПТ), обеспечения их всесторонней государственной поддержкой [2]. Ведь они являются центром концентрации и поддержания биоразнообразия на эталонных участках природных экосистем, особенно редких видов. Отсюда происходит выселение видов на окружающие территории при восстановлении численности, их освоение и пополнение биоразнообразия. Кроме того, ООПТ позволяют сохранять в целостности комплексное состояние и устройство значительных территорий, эталонных и наиболее ценных в природном отношении ландшафтов, в их естественном виде, способствуя оказанию ими максимальных экосистемных услуг. В этой связи необходимо выполнение комплексного обследования таких имеющихся эталонных экосистем, обнаружить и выявить ценные резерваты биоразнообразия, составить кадастр, куда входили бы природные и нарушенные биоценозы.

ООПТ горных регионов РФ, для полноценного функционирования и выполнения своей роли должны охватывать не менее 18-20 процентов их территории, согласно совре-

менным научным взглядам. Следовательно, таким критериям должна соответствовать и система ООПТ Чеченской Республики.

Одновременно это будет являться и важнейшим фактором и формой сохранения редких и исчезающих видов растений и животных, их уникального генофонда, биоты региона в целом.

Исходя из этого, следует признать недопустимым снижение статуса ООПТ, включая перевод ООПТ федерального значения в непосредственное подчинение субъектам Российской Федерации. Однако, в силу различных причин, в Чеченской Республике, в рамках проведения их оптимизации, значительно сократили территории и границы ряда ООПТ, таких как биологические заказники «Брагунский», «Шалинский», «Урус – Мартановский», «Веденский» и другие. Биологический заказник федерального значения «Советский» перевели в статус регионального и также значительно сократили его территорию, что отрицательно сказалось на возможности охраны и поддержания биоразнообразия всей высокогорной фауны, и в первую очередь, большинства охотничье-промысловых видов копытных ЧР, обитающих там. Среди них многие являются редкими и занесены в Красную книгу Чеченской Республики, такие как серна, безоаровый козел, или являются немногочисленными, как косуля. В порядке компенсации необходимо создать высокогорный государственный природный трансрегиональный заповедник, который очень удачно будет граничить с востока с Дагестанским заповедником, с ГПЗ «Эрзи» РИ с запада и с юга с заповедником Грузии, что даст максимальный эффект сохранения биоразнообразия и экологической безопасности высокогорья ЧР.

В полупустынно-степной зоне Чеченской Республики, ландшафты которой подлежат особой охране, в связи с повсеместной деградацией из-за распашки под с/х культуры, развития животноводства и перевыпаса, территория биологического заказника «Степной» оказалась не только сокращенной, но и занятой под сельскохозяйственное освоение и выпас скота. А ведь там находится уникальное урочище «Киссык» - древнее историческое русло пра -Терека, с близкими подпочвенными водами. Благодаря этому, образовался своеобразный оазис в условиях сухой степи, с наличием многих небольших мелководных озер, водно-болотных угодий, лесных рощ, кустарников и разнотравья. Здесь сформировалось исключительно высокое разнообразие видов животных и растений, особенно птиц и млекопитающих. Достаточно сказать, что только из редких видов в заказнике обитает 11 видов беспозвоночных и 51 вид позвоночных, занесенных в Красные книги РФ и Чеченской Республики.

В интересах сохранения биологического разнообразия ЧР и оптимальных условий его обитания, и для поддержания экологической безопасности в регионе, давно уже назрела необходимость создания на территории республики экологической сети ООПТ, о необходимости создания которой постоянно говорят местные ученые [22, 23, 24]. Минприроды республики следует обобщить имеющиеся предложения и принять меры к формированию такой сети, необходимой для обеспечения устойчивого существования природных экосистем и сохранения биоразнообразия ландшафтов ЧР, в высокой степени преобразованных человеком. Ниже предлагается один из таких вариантов (табл 3).

Таблица 3. Схема каркаса экологических сетей ЧР

Экологический элемент каркаса	Составляющие	Площадь
Экологические ядра	Государственный природ-	100, 5 тыс. га

	ный заказник «Советский», Аргунский государственный историко-архитектурный и природн. музей-заповедник.	240 тыс га
Ключевые природные территории	Существующие заказники: Степной. Парабочевский. Брагунский. Аргунский. Зеленая зона г.Грозного. Шалинский. Урус-Мартановский. Веденской.	52 тыс. га 12 тыс. га. 17 тыс га. 15 тыс. га 19 тыс. га 26 тыс. га 31 тыс. га 43,7 тыс. га
Экологические транзитные коридоры	Долины р. Сунжа, Р. Аргун, Р.Хулхулау, Р. Асса, Р. Фортанга, Р. Терек.	Пойменные леса, долина рек.
Территории экологической реставрации или восстановительные районы.	Районы интенсивной сельскохозяйственной и лесозаготовительной деятельности. Вновь создаваемые ООПТ.	Для нарушенных и деградированных экосистем.

Экологическая сеть –это важнейший фактор и возможность сохранить редкие и исчезающие виды растений и животных, уникальный генофонд таких видов и биоту республики. Важно при этом учесть необходимость включить в создаваемый экологический каркас ООПТ деградированные и разрушенные угодья и территории, чтобы их в дальнейшем восстановить. Необходимо планировать и проводить экологическую реставрацию в антропогенно трансформированных экосистемах, в том числе в районах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги, следует отметить важность, с позиций обеспечения экологической безопасности на территории Чеченской Республики, и таких аспектов сохранения биоразнообразия, как:

- предотвращение всех форм незаконной добычи и промысла, использования и оборота биологических ресурсов со стороны уполномоченных органов;

- создание в республике системы мониторинга биоразнообразия (на уровне популяций, видов, сообществ и экосистем) на базе отдела биологических исследований КНИИ РАН;

- включение вопросов сохранения биоразнообразия и его роли в обеспечении устойчивого развития и ЧР экологической безопасности в программы курсов биологии и экологии средней и высшей школы;

- обязательное создание в горной части Чеченской Республики государственного природного заповедника, особенно в связи с утвержденным планом реинтродукции переднеазиатского леопарда на места его бывшего обитания в горах Чечни. Помимо охраны и воспроизводства горных охотничье-промысловых животных, как ценных биологических ресурсов, заповедник будет являться трансрегиональным, имея границы с высокогорными заповедниками Дагестана, Грузии, заповедником «Эрзи» Республики Ингушетия. Таким образом, благодаря образованию такой единой заповедной территории, значительно повысятся возможности сохранения и увеличения численности горной фауны Чеченской Республики, и в первую очередь, копытных млекопитающих, ее обогащения, а так же максимального развития и функционирования природных экосистем, что будет содействовать и поддержанию экологической безопасности на данной территории. Это особенно важно в современных условиях усиления туристической деятельности, активизации заселения и хозяйственного освоения гор, а также тренда потепления климата.

Несомненно, развитие сети ООПТ и территорий с уникальными природными ресурсами и условиями, сохранение биоразнообразия, будет являться важным звеном в комплексе мероприятий по подготовке природно-ресурсной базы Чеченской Республики для обеспечения растущих потребностей экономики. Но при этом следует руководствоваться строгим соблюдением необходимости сохранения и воспроизводства ресурсного потенциала и снижения антропогенной нагрузки на экосистемы.

В конечном итоге, только комплексный, системный подход, при разработке правовых, экономических, организационных, научных и иных условий рационального природопользования и охраны окружающей среды, и будет являться надежной основой для поддержания оптимальной структуры и качественного функционирования природных экосистем, стабилизации протекающих в них естественных процессов, а следовательно, и для обеспечения экологической безопасности территории Чеченской Республики (табл. 4).

Таблица 4. Стратегические приоритеты сохранения биоразнообразия и поддержания экологической безопасности в ЧР

№	Наименование приоритета	Содержание
1	Совершенствование Экологического законодательства	Подготовка новых законопроектов по сохранению биоразнообразия, охране природно-территориальных комплексов и компонентов природных экосистем, по организации природоохранной деятельности
2	Развитие контроля за состоянием биоты.	Меры по организации биологического мониторинга
3	Борьба с антропогенной трансформацией	Экологическая реставрация нарушен-

	цией горных экосистем.	ных земель, рекультивация. Питомники флоры, видов животных.
4	Развитие научных исследований, биологических, экологических.	Инвентаризация флоры и фауны, подготовка сводок «Растительный мир ЧР», «Животный мир ЧР» «Биологические ресурсы ЧР»
5	Новая стратегия формирования ООПТ	Переход к созданию экологической сети ООПТ
6	Переход от интенсивного к экстенсивному природопользованию	Экологизация с/х производства, развитие экологического туризма, природо-сберегательные формы хозяйствования, основанные на традиционных местных традициях
7	Оценка эколого-экономического потенциала экосистем и биоразнообразия ЧР	Эколого-экономическая оценка природных и биологических ресурсов, экосистемных услуг биоты, как природного капитала нации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Байраков И. А., Гайрабеков У. Т. Состояние почвенного покрова Чеченской Республики и меры по его рациональному использованию / И. А. Байраков, У. Т. Гайрабеков [Текст] // Материалы научно-практической конференции «Вузовская наука – народному хозяйству» — Грозный:, 2003. — С. 90 - 91.
2. Байраков, И. А. Влияние экологического состояния на биоразнообразии ландшафтов Чеченской Республики / И. А. Байраков [Текст] // Биологическое разнообразие Кавказа /Материалы 14 Международной конференции. — Махачкала:, 2012. — С. 35 -36.
3. Банкурова, Р. У., Гайрабеков, У. Т. Экологическое состояние земельных ресурсов / Р. У. Банкурова, У. Т. Гайрабеков [Текст] // Материалы научно-практической конференции «Вузовская наука – народному хозяйству». — Грозный, 2003 — С. 95 - 96.
4. Батхиев, А. М. Эколого-экономическое возрождение бассейна реки Терек – основа сохранения, воспроизводства и устойчивого использования его биоразнообразия / А. М. Батхиев [Текст] // Материалы 12 Международной конференции «Биологическое разнообразие Кавказа».. — Махачкала, 2010. — С.481-484.
5. Батхиев, А. М. Характеристика фауны ЧР в связи с природными условиями и антропогенными факторами / А. М. Батхиев [Текст] // Химия, биология, экология/ Межвузовский сборник научн. и научно-методических статей. . — Грозный, 2011. — С. 4 - 21.
6. Тания, И. Р. Особенности влияния военных действий на растительные сообщества / И. Р. Тания [Текст] // Международная научно-практическая конференция «Биосфера и человек» / Материалы конференции.. — Майкоп, Изд. АГУ, 2001. — С. С. 401 - 403.
7. Сириева, Я. Н., Темирсултанова, Ф. М., Байсангурова, А. А. Антропогенное воздействие на окружающую среду / Я. Н. Сириева, Ф. М. Темирсултанова, А. А. Байсангурова [Текст] // Рефлексия, №1-2. — Назрань: ООО "Пилигрим", 2014. — С. С. 15 - 20.

8. Хамадов, А. С., Мирзоева, Т. А. Экологическая ситуация в Чеченской Республике – угроза здоровью населения / А. С. Хамадов, Т. А. Мирзоева [Текст] // Чечня на рубеже веков: состояние и перспективы / Материалы научно-практической конференции. Т. 2. — Грозный: ООО «Пилигрим», 2004. — С. 72 -78.
9. Дзуев, Р. И., Мурзаканова, Л. З. Стратегия сохранения биологического разнообразия горных систем юга России [Текст] / Р. И. Дзуев, Л. З. Мурзаканова // Юг России. Экология Развития. — 2007. — № 1. — С. 17 - 22.
10. Умаров, М. У., Батхиев А. М. Биологические исследования в Чеченской Республике [Текст] / М. У. Умаров, А.М. Батхиев // Вестник Академии наук Чеченской Республики. — 2023. — № № 1(60). — С. 93 - 107.
11. Большаков В. Н. Изучение и сохранение биологического разнообразия горных регионов / Большаков В. Н. [Текст] // Фундаментальные зоологические исследования. Теория и методы. — М. - СПб.: КМК, 2004. С. 51 - 58.
12. Национальная Стратегия сохранения биоразнообразия Российской Федерации /А.А. Алимов и др. [Текст] // Российская акад. наук, М-во природных ресурсов Российской Федерации. — Москва, 2001. — С. 75.
13. Байраков, И. А. Ландшафтно - экологическая диагностика Северо - Восточного Кавказа: специальность 25.00.23 «физическая география и биогеография, география почв и геохимия ландшафтов.»: Автореферат на соискание доктора географических наук / Байраков, И. А. Пермский государственный университет. — Пермь, 2012. — 38 с.
14. Гизатулин, И. И., Точиев, Т. Ю. Материалы по редким видам птиц Чечено – Ингушетии /И. И. Гизатулин, Т. Ю. Точиев [Текст] // Редкие, малочисленные и малоизученные птицы Северного Кавказа. — Ставрополь,: 1990. — С. 61 - 63.
15. Красная книга Чеченской Республики. Редкие и исчезающие виды животных и растений.2020. 480 с. [Текст] / {surnames_reversed} — 2 издание. — Ростов н/Дону: ООО "Южный издательский дом", 2020 — 480 с.
16. Точиев, Т. Ю., Крутова, Н. А. Природа и хозяйство Чечено - Ингушской АССР. / Т. Ю. Точиев, Н. А. Крутова [Текст] // Ихтиофауна озера "Будары" и перспективы ее использования. — Грозный: 1989. — С. 98 - 102.
17. Красная книга Российской Федерации. Животные. 2 издание. М.: ФГБУ ВНИИ " Экология". 2021. 1128 с. [Текст] / {surnames_reversed} — 2 издание. — М.: ФГБУ ВНИИ ", 2021 — 1128 с
18. Умаров М. У. Экологическая обстановка в Чеченской Республике: состояние и пути оздоровления / М. У. Умаров [Текст] // Чеченская Республика и чеченцы: история и современность. Материалы Всерос. научной конференции. — М: Наука, 2006. — С. 480 - 488.
19. Темботов А. К. Типы и варианты поясности горных экосистем Кавказа. / А. К. Темботов [Текст] // Млекопитающие Кавказа. Насекомоядные. Под ред. В.Е. Соколова.. — М: Наука, 1998. — С. 12 -64.
20. Тишков А.А. Охраняемые природные территории и формирование каркаса устойчивости // Оценка качества окружающей среды и экологическое картографирование. М.: ИГ РАН, 1995. С.94-107.
21. Забураева Х. Ш. Территории особого природоохранного значения Чеченской Республики / Х. Ш. Забураева [Текст] // Изумрудная книга Российской Федерации. Терри-

тории особого природоохранного значения Европейской России. Ч.1. — М: Институт географии РАН, 2011 - 2013. — С. 225 -229.

22. Забураева Х. Ш., Краснов, Е. В. Современное состояние и перспективы развития особо - охраняемых территорий Северо - Восточного Кавказа / Х. Ш. Забураева Е. В. Краснов [Текст] // Использование и охрана природных ресурсов в России. № 3. — М, 2013. — С. 48 - 53.

23. Батхиев, А. М. Создание системы экологических сетей Чеченской Республики, как необходимая мера по сохранению биоразнообразия / А. М. Батхиев [Текст] // Материалы 15 Межд. Конф. « Биологическое разнообразие Кавказа». — Махачкала: изд. ИПЭ РД, 2013. — С. 389 - 390.

REFERENCES

1. Bayrakov I. A., Gairabekov U. T. State of the soil cover of the Chechen Republic and measures for its rational use / I. A. Bayrakov, U. T. Gairabekov [Text] // Materials of the scientific-practical conference “University Science - National Economy” - Grozny:, 2003. - pp. 90 - 91.

2. Bayrakov, I. A. The influence of the ecological state on the biodiversity of landscapes of the Chechen Republic / I. A. Bayrakov [Text] // Biological diversity of the Caucasus / Materials of the 14th International Conference. - Makhachkala:, 2012. - pp. 35 -36.

3. Bankurova, R. U., Gairabekov, U. T. Ecological state of land resources / R. U. Bankurova, U. T. Gairabekov [Text] // Materials of the scientific and practical conference “University science for the national economy”. - Grozny, 2003 - pp. 95 - 96.

4. Bathiyev, A. M. Ecological and economic revival of the Terek River basin - the basis for the conservation, reproduction and sustainable use of its biodiversity / A. M. Bathiyev [Text] // Materials of the 12th International Conference “Biological Diversity of the Caucasus” .. - Makhachkala, 2010. - P.481-484.

5. Bathiyev, A. M. Characteristics of the fauna of the Czech Republic in connection with natural conditions and anthropogenic factors / A. M. Bathiyev [Text] // Chemistry, biology, ecology / Interuniversity collection of scientific papers. and scientific and methodological articles. . - Grozny, 2011. - P. 4 - 21.

6. Taniya, I. R. Features of the influence of military actions on plant communities / I. R. Taniya [Text] // International scientific and practical conference “Biosphere and Man” / Conference materials.. - Maykop, Ed. ASU, 2001. - S. S. 401 - 403.

7. Sirieva, Ya. N., Temirsultanova, F. M., Baysangurova, A. A. Anthropogenic impact on the environment / Ya. N. Sirieva, F. M. Temirsultanova, A. A. Baysangurova [Text] // Reflection, No. 1-2. - Nazran: LLC "Pilgrim", 2014. - S. S. 15 - 20.

8. Khamadov, A. S., Mirzoeva, T. A. The environmental situation in the Chechen Republic is a threat to the health of the population / A. S. Khamadov, T. A. Mirzoeva [Text] // Chechnya at the turn of the century: state and prospects / Materials of the scientific and practical conference. T. 2. - Grozny: LLC "Pilgrim", 2004. - P. 72 -78.

9. Dzuev, R. I., Murzakanova, L. Z. Strategy for the conservation of biological diversity of mountain systems in the south of Russia [Text] / R. I. Dzuev, L. Z. Murzakanova // South of Russia. Ecology of Development. - 2007. - No. 1. - P. 17 - 22.

10. Umarov, M.U., Batkhiev A.M. Biological research in the Chechen Republic [Text] / M.U. Umarov, A.M. Batkhiev // Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic. - 2023. - No. 1(60). — P. 93 - 107.
11. Bolshakov V.N. Study and conservation of biological diversity of mountain regions / Bolshakov V.N. [Text] // Fundamental zoological research. Theory and methods. - M. - St. Petersburg: KMK, 2004. P. 51 - 58.
12. National Strategy for the Conservation of Biodiversity of the Russian Federation / A.A. Alimov et al. [Text] // Russian Academician. Sciences, Ministry of Natural Resources of the Russian Federation. - Moscow, 2001. - P. 75.
13. Bayrakov, I. A. Landscape and ecological diagnostics of the North-Eastern Caucasus: specialty 25.00.23 “physical geography and biogeography, geography of soils and geochemistry of landscapes.”: Abstract for the doctor of geographical sciences / Bayrakov, I. A. Perm State national university. - Perm, 2012. - 38 p.
14. Gizatulin, I. I., Tochiev, T. Yu. Materials on rare bird species of Checheno-Ingushetia /I. I. Gizatulin, T. Yu. Tochiev [Text] // Rare, small and poorly studied birds of the North Caucasus. - Stavropol,: 1990. - P. 61 - 63.
15. Red Book of the Chechen Republic. Rare and endangered species of animals and plants.2020. 480 pp. [Text] / {surnames_reversed} - 2nd edition. — Rostov-n/Don: Southern Publishing House LLC, 2020 — 480 p.
16. Tochiev, T. Yu., Krutova, N. A. Nature and economy of the Checheno-Ingush Autonomous Soviet Socialist Republic. / T. Yu. Tochiev, N. A. Krutova [Text] // Ichthyofauna of Lake “Budary” and prospects for its use. - Grozny: 1989. - pp. 98 - 102.
17. Red Book of the Russian Federation. Animals. 2nd edition. M.: Federal State Budgetary Institution All-Russian Scientific Research Institute "Ecology". 2021. 1128 p. [Text] / {surnames_reversed} - 2nd edition. - M.: FGBU VNII ", 2021 - 1128 p
18. Umarov M. U. Environmental situation in the Chechen Republic: state and ways of recovery / M. U. Umarov [Text] // Chechen Republic and Chechens: history and modernity. Materials of Vseros. scientific conference. - M: Nauka, 2006. - P. 480 - 488.
19. Tembotov A.K. Types and variants of zonation of mountain ecosystems of the Caucasus. / A.K. Tembotov [Text] // Mammals of the Caucasus. Insectivores. Ed. V.E. Sokolova.. - M: Nauka, 1998. - P. 12 -64.
20. Tishkov A.A. Protected natural areas and the formation of a sustainability framework // Assessing the quality of the environment and environmental mapping. M.: IG RAS, 1995. P.94-107.
21. Zaburaeva Kh. Sh. Territories of special environmental significance of the Chechen Republic / Kh. Sh. Zaburaeva [Text] // Emerald Book of the Russian Federation. Territories of special environmental significance in European Russia. Part 1. - M: Institute of Geography of the Russian Academy of Sciences, 2011 - 2013. - P. 225 -229.
22. Zaburaeva Kh. Sh., Krasnov, E. V. Current state and prospects for the development of specially protected areas of the North-Eastern Caucasus / Kh. Sh. Zaburaeva E. V. Krasnov [Text] // Use and protection of natural resources in Russia . No. 3. - M, 2013. - P. 48 - 53.
23. Bathiyev, A. M. Creation of a system of ecological networks in the Chechen Republic as a necessary measure for the conservation of biodiversity / A. M. Bathiyev [Text] // Materials

of the 15th Int. Conf. "Biological diversity of the Caucasus". - Makhachkala: ed. IPE RD, 2013. - pp. 389 - 390.

**ЭФФЕКТ МЕССБАУЭРА В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ
($\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x$) $_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$**

Умхаева Зарган Сайпудиновна (а), Русаков Вячеслав Серафимович (б), Губайдулина Татьяна Валиевна (с), Карпенков Алексей Юрьевич (д), Терёшина Ирина Семеновна (е), Панкратов Николай Юрьевич (ф), Алиев Ислам Магомедович (г)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, отдел материаловедения, заведующая отделом, доктор физико-математических наук, zargan.umhaeva@yandex.ru, г. Грозный
- (б) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра общей физики, проф., доктор физико-математических наук, rusakov@phys.msu.ru, г. Москва.
- (с) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра общей физики, старший преподаватель, кандидат физико-математических наук, tgubaidulina@yandex.ru, г. Москва.
- (д) Тверской государственный университет, кафедра физики конденсированного состояния, заведующий кафедрой, кандидат физико-математических наук, karpenkov_alex@mail.ru, г. Тверь.
- (е) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра физики твердого тела, внс, доктор физико-математических наук, irina_tereshina@mail.ru
- (ф) Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, кафедра общей физики и магнитоупорядоченного состояния, ст. преподаватель, кандидат физико-математических наук, pankratov@phys.msu.ru, г. Москва
- (г) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, отдел материаловедения, снс, кандидат физико-математических наук, ialiew@mail.ru, Грозный.

Аннотация. В работе приведены результаты синтеза и исследования новой многокомпонентной системы ($\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x$) $_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, в которой параметр замещения принимает значения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Установлено, что все сплавы однофазны и их структура соответствует кубической структуре фазы Лавеса C15. Из результатов исследования намагниченности определены значения намагниченности насыщения σ_s , рассчитаны значения магнитного момента, приходящего на атом железа μ_{Fe} . Проведены исследования эффекта Мессбауэра на ядрах ^{57}Fe при комнатной температуре. Определены значения сверхтонких параметров мессбауэровских спектров на ядрах ^{57}Fe в сплавах ($\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x$) $_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ и их зависимость от концентрации иттрия.

Ключевые слова: редкоземельные интерметаллиды, фазы Лавеса, магнитный момент, эффект Мессбауэра, сверхтонкие поля, изомерный сдвиг, константа квадрупольного взаимодействия.

**MÖSSBAUER EFFECT IN MULTICOMPONENT ALLOYS OF THE SYSTEM
(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂**

Umkhaeva Zargan Saipudinovna (a), Rusakov Vyacheslav Serafimovich (b), Gubaidulina Tatiana Valiyevna (c), Karpenkov Alexei Yurievich (d), Tereshina Irina Semenovna (e), Pankratov Nicolay Yurievich (f), Aliev Islam Movldievich (h)

- (a) Kh. Ibragimov Complex Institute of Russian Academy of Sciences, Department of Materials Science, Department head, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, zargan.umhaeva@yandex.ru, Grozny.
- (b) M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of General Physics, Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, rusakov@phys.msu.ru, Moscow.
- (c) M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of General Physics, Senior Lecturer, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, tgubaidulina@yandex.ru, Moscow.
- (d) Tver State University, Department of Condensed State Physics, Head of Department, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, karpenkov_alex@mail.ru, Tver.
- (e) M.V. Lomonosov Moscow State University, Department of Solid State Physics, Leading Researcher, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, irina_tereshina@mail.ru, Moscow.
- (f) Lomonosov Moscow State University, Department of General Physics and Magnetically Ordered State, Senior Lecturer, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, pankratov@phys.msu.ru, Moscow.
- (g) Kh. Ibragimov Complex Institute of Russian Academy of Sciences, Department of Materials Science, Senior Researcher, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, ialiev@mail.ru, Grozny.

Annotation. The paper presents the results of synthesis and investigation of a new multi-component system (Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂ in which the substitution parameter takes the values $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. It is found that all alloys are single phase and their structure corresponds to the cubic structure of the Laves phase C15. From the results of the magnetization study, the values of the saturation magnetization σ_s were determined, and the values of the magnetic moment incident on the iron atom μ_{Fe} were calculated. The Mössbauer effect on ⁵⁷Fe nuclei at room temperature has been investigated. The values of superfine parameters of Mössbauer spectra on ⁵⁷Fe nuclei in (Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂ alloys and their dependence on yttrium concentration have been determined.

Keywords: rare-earth intermetallides, Laves phases, magnetic moment, Mössbauer effect, superfine fields, isomeric shift, quadrupole interaction constant.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные фазы Лавеса на основе редкоземельных металлов (R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂ (где R = Gd, Tb, Dy и Er) стехиометрии RFe₂, как показали наши исследования [7,8,16,18], являются достаточно интересными объектами исследования. Используя сложный тип замещения в редкоземельной подрешетке, а также изменяя температуру

и значения внешних магнитных полей, оказывается, можно активно влиять на их магнитные, магнитоотрицательные свойства и сверхтонкие взаимодействия и наблюдать ряд уникальных магнитных фазовых превращений, включая явление магнитной компенсации редкоземельной и 3d-подрешеток, а также спиновую переориентацию.

Поэтому представляло интерес исследовать аналогичную систему сплавов с гольмием, так как все изученные нами ранее системы [7,8,15,17] представляют собой редкоземельные интерметаллиды на основе тяжелых редкоземельных элементов. Гольмий является одним из них. Таким образом, исследование данного класса многокомпонентных сплавов дает возможность проанализировать и предсказать, в том числе и теоретически, области концентрации компонент, в которых можно получать составы с наиболее оптимальными магнитными характеристиками в связи с поиском нового типа магнитных материалов с заданным комплексом физико-химических характеристик.

Для получения новых сплавов использован сложный тип замещения в редкоземельной подрешетке, а именно, в подрешетку гольмия сначала вводятся атомы слабомагнитного Sm. Концентрация атомов самария фиксирована, это 20 at.%, а затем атомы немагнитного Y при значениях параметра замещения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Как показали наши исследования, такой тип замещения приводит, прежде всего, к конкуренции обменных взаимодействий между магнитоактивными ионами в области их магнитного упорядочения.

Известно, что обменные взаимодействия РЗМ с атомами группы железа могут иметь разные знаки. В результате, по мере роста концентрации одной из компонент сплава может наблюдаться переход от одного типа взаимодействия к другому, например, от ферромагнетизма к ферримагнетизму, или наоборот. Если при этом знаки констант магнитной анизотропии, а также константы магнитоотрицательности у исходных сплавов разные, как в случаях с тяжелыми и легкими РЗМ, то в сплавах такой сложной конфигурации можно наблюдать целый ряд новых явлений, как явление спиновой переориентации, явление магнитной компенсации и инверсия знака констант магнитоотрицательности [7,8,15,17].

Чувствительным параметром к изменению знака и типа обменных взаимодействий являются сверхтонкие взаимодействия, которые изучаются обычно с помощью эффекта Мессбауэра. Сверхтонкие взаимодействия – это взаимодействия магнитного и квадрупольного моментов ядер с магнитными и электрическими полями, создаваемых окружающими электронами. Информация, извлекаемая из мессбауэровских спектров, определяется тремя основными параметрами: изомерным (химическим) сдвигом, квадрупольным расщеплением и магнитным сверхтонким расщеплением.

Поэтому в данной работе поставлена цель - исследование эффекта Мессбауэра, определение основных параметров мессбауэровского спектра, а также установление взаимосвязи между магнитными и сверхтонкими параметрами в системе сплавов $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ в зависимости от значения параметра замещения x .

Практическая значимость исследования свойств редкоземельных интерметаллидов со структурой фаз Лавеса обусловлена тем, что они широко применяются в различных областях науки и техники в качестве магнитоотрицательных элементов, датчиков и сенсоров малых перемещений [1].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для достижения поставленной цели нами впервые синтезированы новые многокомпонентные сплавы на основе тяжёлого редкоземельного металла гольмия $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$. Параметр замещения в данных сплавах принимает значения $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$. Сплавы системы $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ изготовлены методом высокочастотной индукционной плавки в алундовом тигле в атмосфере особо чистого аргона, давление которого составляло 70 кПа. Все образцы отжигались в течение 40 часов при температуре 800°C в кварцевых ампулах, заполненных очищенным аргоном до указанного давления. После отжига ампула с образцами помещалась в воду при температуре около 0°C для последующего закаливания. Более подробно методика синтеза образцов описана в работе [9].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился для всех образцов на дифрактометре ДРОН-7 в медном $K\alpha$ -излучении ($\lambda = 0,1540598$ nm) при комнатной температуре в диапазоне углов $2\theta = 15\text{--}105^\circ$. Для определения структурных свойств дифрактограммы анализировались с помощью процедуры подгонки спектра. При этом каждая структурная модель была уточнена до сходимости, и наилучшие результаты были выбраны на основе коэффициента согласия и стабильности уточнения. Фазовый состав образцов исследовался с помощью анализа методом Ритвельда.

Намагниченность сплавов измерялась на автоматизированном вибрационном магнетометре в стационарных магнитных полях до 1.5 Т в интервале температур от 300 до 750 К.

Мёссбауэровские спектры получены в геометрии пропускания на спектрометре MS-1104Ем в режиме постоянного ускорения. При проведении эксперимента использовался источник гамма-излучения ^{57}Co в матрице Rh активностью ~ 20 мКи. Спектрометр калиброван при комнатной температуре по эталонному образцу α -Fe *при комнатной температуре. Спектры обрабатывались с помощью программы SpectrRelax* [13,14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате синтеза нами получены многокомпонентные сплавы системы $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, а именно: $Ho_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Ho_{0.8}Y_{0.2})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Ho_{0.6}Y_{0.4})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Ho_{0.4}Y_{0.6})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$, $(Ho_{0.2}Y_{0.8})_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ и $Sm_{0.2}Y_{0.8}Fe_2$.

Для указанных сплавов методом термомагнитного анализа нами определены температуры магнитного упорядочения – температура Кюри. Установлено, что она уменьшается от значения $T_c = 595$ К для сплава $Ho_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ ($x = 0$) до $T_c = 501$ К в $Y_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ ($x = 1$). Значения температуры Кюри и параметров решетки $a(x)$ сплавов системы $(Ho_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ приведены в таблице 1.

Из экспериментальных измерений намагниченности, полученных при 300 К, с помощью экстраполяции зависимости $\sigma(1/H)$ в область высоких полей нами определены значения намагниченности насыщения σ_s для каждого состава, магнитные моменты на формульную единицу М и магнитные моменты, приходящиеся на атом Fe в каждом соединении μ_{Fe} . Полученные значения также представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры решетки и основные магнитные характеристики сплавов системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ при 300 К

Состав	a, Å	T _c , К	σ_s , emu/g	M, $\mu_B/\text{f.u.}$	μ , $\mu_B/\text{at.Fe}$
$\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	7.3213	595	40,79	1,99	0,999
$\text{Ho}_{0.64}\text{Y}_{0.16}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	7.3321	590	22,58	1,06	0,529
$\text{Ho}_{0.48}\text{Y}_{0.32}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	7.3413	579	8,38	0,38	0,187
$\text{Ho}_{0.32}\text{Y}_{0.48}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	7.3472	566	17,95	0,77	0,381
$\text{Ho}_{0.16}\text{Y}_{0.64}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	7.3571	548	39,17	1,58	0,789
$\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$	7.3682	501	59	2,25	1,125

Из таблицы видно, что и в данной системе, как и во всех исследованных нами ранее системах $(\text{R}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, где R-тяжелый редкоземельный элемент Gd, Tb, Dy или Er [7,8,15,16], наблюдается явление взаимной магнитной компенсации РЗМ и 3d – магнитных подрешеток.

По нашим экспериментальным данным, полученным при комнатной температуре, это явление наблюдается в области состава $x = 0.4$, т.е. для сплава $\text{Ho}_{0.48}\text{Y}_{0.32}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

Проведенные нами на уровне прогнозирования свойств данных систем теоретические вычисления на основе модели коллинеарных магнитных моментов показали, что компенсационным в этой системе должен быть состав с концентрацией иттрия $x_{\text{comp}} = 0.62$.

Действительно, исследования, проведенные в области азотных температур (85 К), подтвердили, что точка магнитной компенсации в системе $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ приходится на состав с $x_{\text{comp}} = 0.6$ и компенсационным в области азотных температур является сплав $(\text{Ho}_{0.4}\text{Y}_{0.6})_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ или, что тоже самое - $\text{Ho}_{0.32}\text{Y}_{0.48}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

Другой особенностью данных систем на основе тяжелых редкоземельных металлов является зависимость магнитного момента на атоме железа μ_{Fe} от концентрации иттрия (см. таблицу 1) Известно, что в соединениях RFe_2 и сплавах замещения на их основе, как правило, принято считать магнитный момент на атоме Fe практически постоянным в пределах ошибки эксперимента и равным $\mu_{\text{Fe}} = 1.45 \mu_B$, как в ферромагнитном соединении YFe_2 [6]. В исходном соединении $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ ($x = 0$) экспериментально установленное нами значение μ_{Fe} составляет $0.999 \mu_B$. При полном замещении атомов Ho атомами Y (сплав $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$) магнитный момент $\mu_{\text{Fe}} = 1.125 \mu_B$. Таким образом, расчеты магнитного момента на атоме железа μ_{Fe} , проведенные с использованием значений намагниченности насыщения σ_s , определенных из эксперимента, показали, что μ_{Fe} в данной системе меньше значения в бинарном YFe_2 и зависит от содержания иттрия в РЗМ-подрешетке.

Поэтому нами были проведены исследования эффекта Мёссбауэра и определены значения сверхтонких магнитных полей, которые непосредственно связаны с магнитными моментами атомов Fe [18].

Мессбауэровский спектр представляет собой зависимость интенсивности гамма-излучения, прошедшего через образец, от относительной скорости движения источника

или поглотителя. Полученные нами *мессбауэровские спектры ядер ^{57}Fe в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$* представлены на рис. 1. Анализ спектров произведен в рамках тензорного описания магнитных сверхтонких взаимодействий [3, 4].

Расшифровка спектров, как было сказано выше, проводилась с помощью программы SpectrRelax с использованием модели «Laves», подробно описанной в [2, 5]. Модель состоит из четырех зеемановских секстетов со сверхтонкими параметрами, связи между которыми учитывают локальную магнитную неоднородность позиций атомов Fe в соединениях типа RFe_2 с коллинеарной магнитной и кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) атомной структурами и основаны на соотношениях (19)–(30), приведенных в работе [5].

В результате применения данной модели в процессе минимизации функционала хи-квадрат удается найти оптимальные значения интересующих нас физических величин:

- сдвига спектра δ , связанного с плотностью электронов в области расположения ядра;

- константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ ядер с его окружением, создающим неоднородное электрическое поле на ядре;

- изотропного поля H_{is} , обусловленного в основном контактным взаимодействием Ферми с локализованными на ядре s -электронами и поляризованными электронами проводимости;

- анизотропного поля $H_{\text{ан}}$, обусловленного магнитным диполь-дипольным взаимодействием с локализованными магнитными моментами атомов решетки и поляризованными электронами проводимости.

На рис. 1 видно, что использование модели «Laves» позволяют хорошо описать полученные спектры ядер ^{57}Fe в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

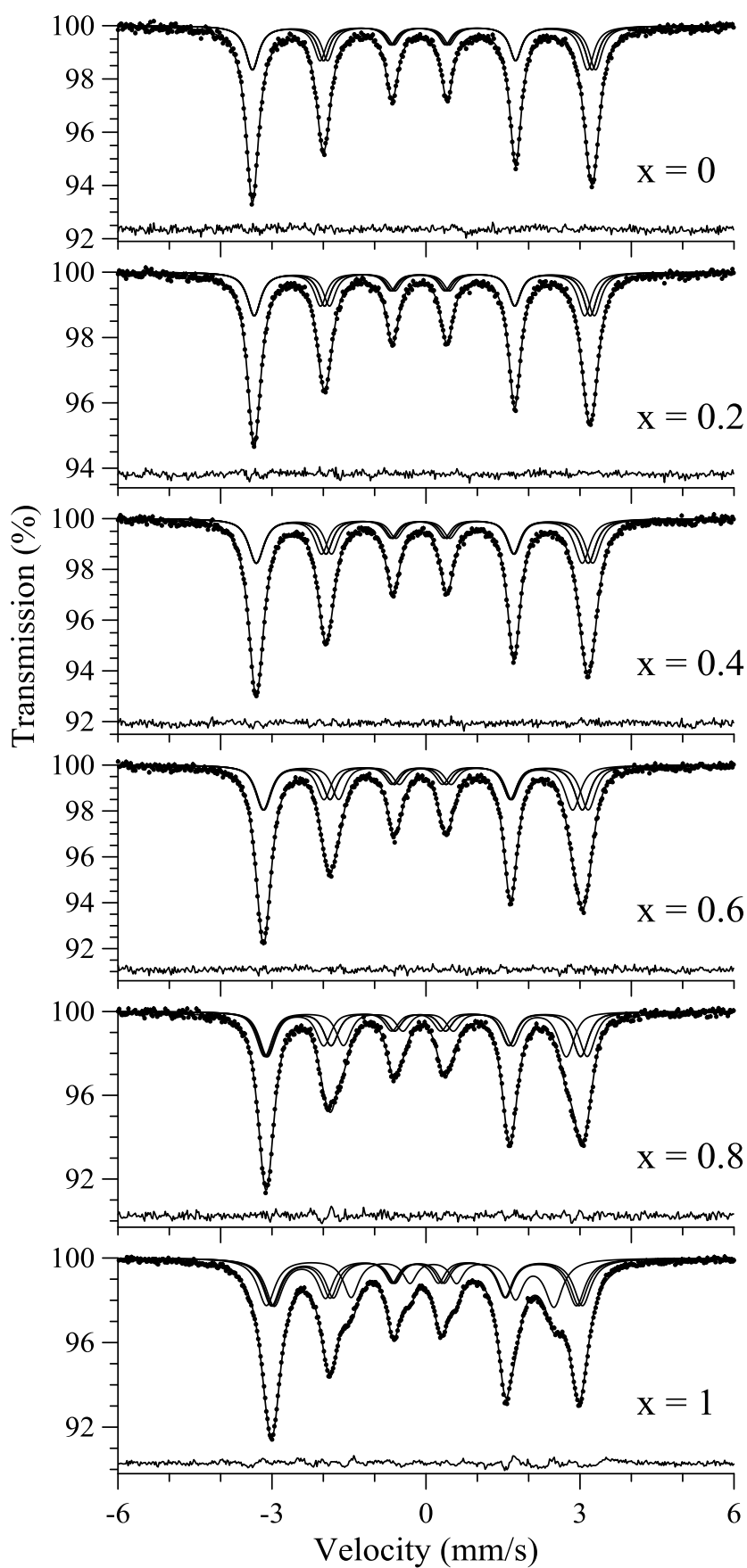


Рис. 1. Результаты модельной расшифровки спектров ядер ^{57}Fe в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

Зависимость сдвига спектра δ от концентрации атомов Y, полученная в результате модельной расшифровки, представлена на рис. 2. Как видим, сдвиг спектра δ , который равен сумме изомерного сдвига, обусловленного плотностью электронов в области расположения ядра, и температурного сдвига, обусловленного динамическими свойствами ядра, практически линейно возрастает с концентрацией Y. Наблюдаемое увеличение сдвига, на 0.023(6) mm/s при полном замещении атомов Ho на атомы Y (рис. 2), связано в первую очередь с увеличением изомерного сдвига из-за уменьшения электронной плотности на ядре при увеличении параметра элементарной ячейки (см. таблицу 1), а значит и расстояния между атомами при замещении атомов Ho на атомы Y.

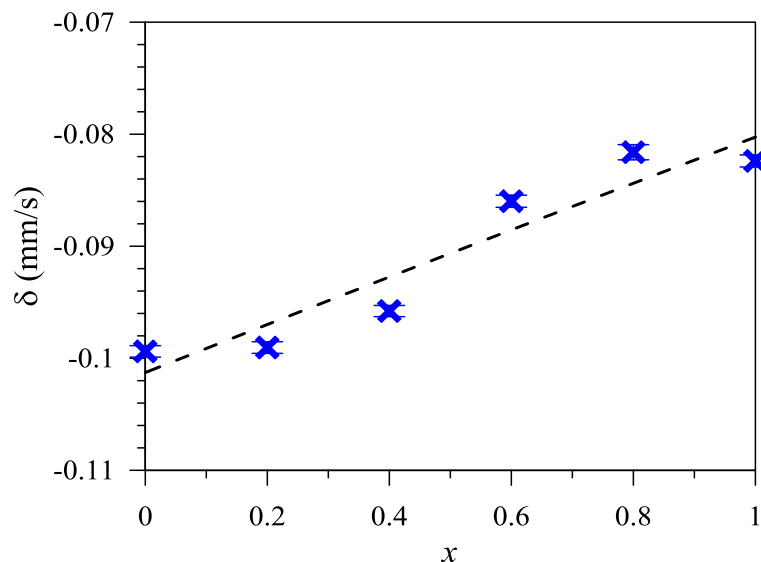


Рис. 2. Сдвиг спектра δ ядер ^{57}Fe в зависимости от концентрации Y в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

На рисунке 3 представлено поведение константы квадрупольного взаимодействия e^2qQ в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ при замещении атомов Ho на атомы Y в соответствие со значением параметра замещения x.

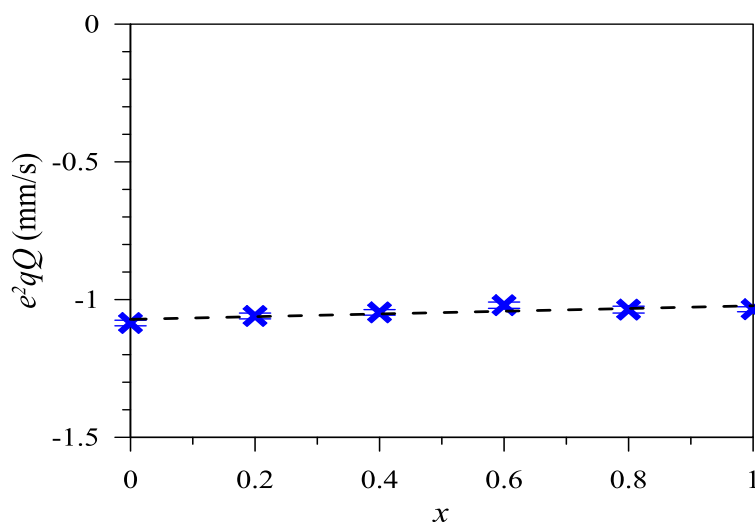


Рис. 3. Константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ ядер ^{57}Fe в зависимости от концентрации Y в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

Из рисунка видно, что в данной системе сплавов величина (модуль) константы квадрупольного взаимодействия остается практически неизменной с небольшими колебаниями внутри интервала (1.0 - 1.1) mm/s.

В сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ при замещении атомов Ho на атомы Y наблюдается уменьшение на 21.4(4) kOe изотропного магнитного поля в области расположения ядра (рис. 4). Согласно результатам расчета электронной структуры редкоземельных фаз Лавеса RFe_2 [11,12] 3d-5d гибридизация электронов при ферромагнитном локальном спиновом 4f-5d взаимодействии приводит к увеличению спина (и магнитного момента) иона железа при увеличении спина редкой земли. Такое увеличение спина иона железа в свою очередь приводит к увеличению основного вклада в изотропное поле – фермиевского вклада H_{Fermi} . В соответствии с теоретическими расчетами [18] фермиевский вклад в изотропное поле пропорционален величине магнитного момента 3d-оболочки атома железа. Для кристаллических и аморфных сплавов редкая земля – железо обычно используется коэффициент пропорциональности между величиной сверхтонкого магнитного поля и магнитным моментом атома железа равный 145 kOe/ μ_B [10]. Воспользовавшись данными об изотропном поле, можно оценить величину магнитного момента атома железа в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ при комнатной температуре. С этой целью на рис. 4 наряду с осью ординат для изотропного поля проведена ось для магнитного момента атомов Fe. Видно, что значения μ_{Fe} , полученные из значения H_{is} , несколько выше значений, полученных магнитометрическими методами, аналогично системе $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ [8].

Для анизотропного сверхтонкого магнитного поля H_{an} наблюдается аналогичная случаю изотропного поля H_{is} зависимость от концентрации Y: величина (модуль) анизотропного поля уменьшается на 4.9(4) kOe при замещении атомов Ho на атомы Y (рис. 5). Согласно [9,16] вклад в анизотропное поле, обусловленный электронами проводимости из гибридизированной 3d-5d полосы, поляризованными магнитным дипольным полем локализованных магнитных моментов атомов решетки, имеет тот же знак, что и диполь-дипольный вклад.

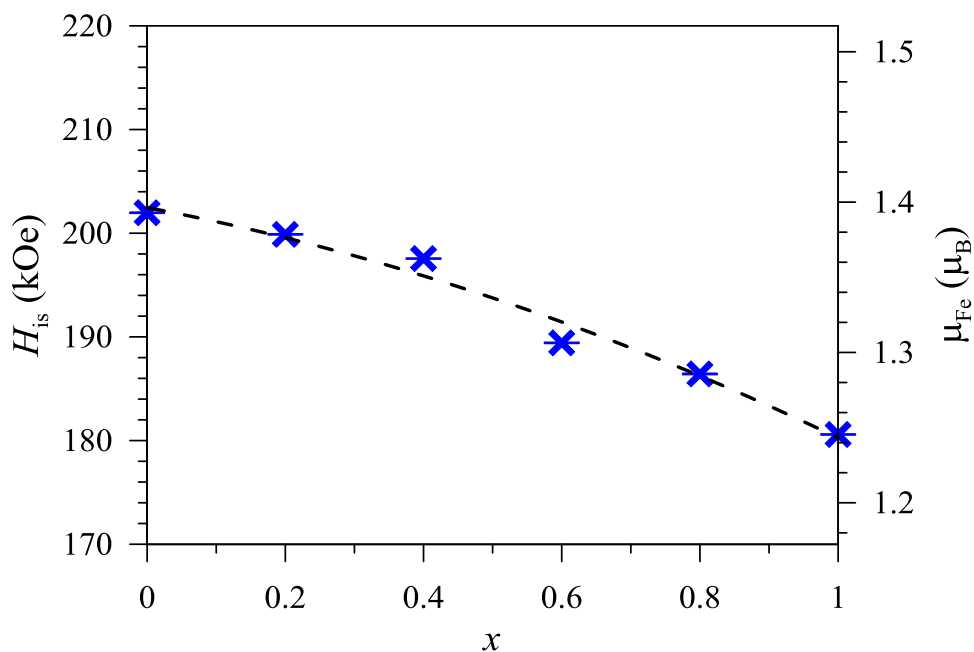


Рис. 4. Изотропное поле H_{is} на ядрах ^{57}Fe и магнитный момент μ_{Fe} атома Fe в зависимости от концентрации Y в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

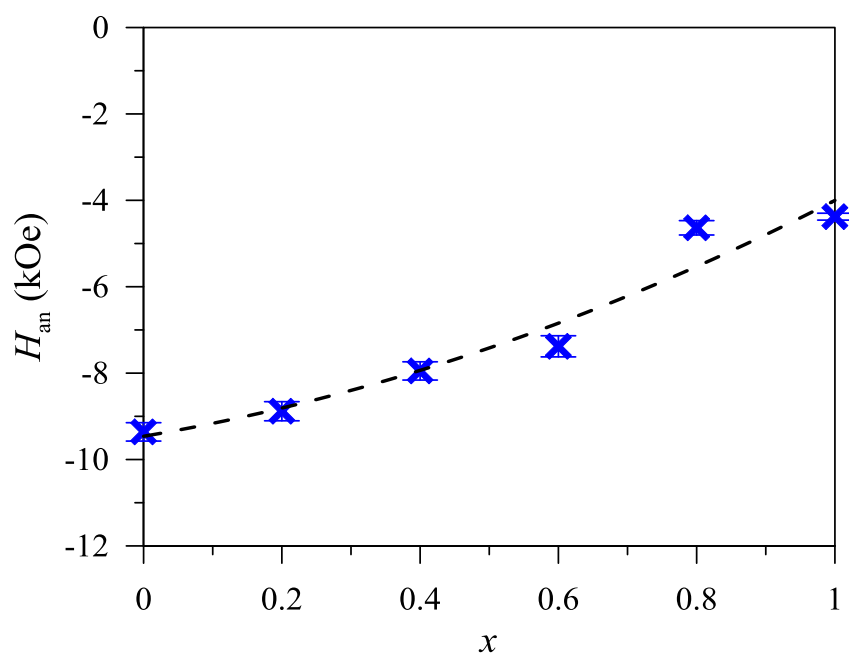


Рис. 5. Анизотропное поле H_{an} на ядрах ^{57}Fe в сплавах системы в зависимости от концентрации Y в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$.

Оба вклада в анизотропное поле, как диполь-дипольный от локализованных магнитных моментов атомов решетки, так и вклад от электронов проводимости, при замещении атомов Ho атомами Y уменьшаются, поскольку уменьшается средний магнитный момент редкоземельных атомов и увеличивается расстояние между атомами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что иттрий, введенный в редкоземельную подрешетку системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, достаточно активно влияет на основные магнитные характеристики и сверхтонкие параметры мессбауэровского спектра. Рост параметра замещения x приводит к увеличению параметра кристаллической решетки, а, следовательно, межатомных расстояний, что сопровождается конкуренцией межподрешеточных обменных взаимодействий в парах Ho-Fe и Sm-Fe. Если учесть ещё, что меняются межатомные расстояния в самой редкоземельной подрешетке, то получаем систему с конкурирующими обменными взаимодействиями, как межподрешеточными, так и внутримолекулярными, что становится причиной всех наблюдаемых явлений, таких как, уменьшение температуры Кюри сплавов (от $T_c = 587$ К в соединении $\text{Ho}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ до $T_c = 501$ К для $\text{Y}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ с ростом концентрации Y).

Расшифровка мессбауэровских спектров сплавов системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ показала, что зависимость сдвига спектра δ от концентрации атомов Y, полученная в результате модельной расшифровки, практически линейно возрастает с концентрацией Y. Наблюдаемое увеличение сдвига, на $0.023(6)$ mm/s при полном замещении атомов Ho на атомы Y, связано в первую очередь с увеличением изомерного сдвига из-за уменьшения электронной плотности на ядре при увеличении параметра элементарной ячейки, а значит и расстояния между атомами (по аналогии с системами с Tb, Dy и Er).

Константа квадрупольного взаимодействия e^2qQ ядер ^{57}Fe с неоднородным электрическим полем, создаваемом локализованными зарядами ионных остовов атомов и поляризованными электронами проводимости в сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$, практически не меняется при атомном замещении Er на Y и равна по модулю $1.05(4)$ mm/s.

В сплавах системы $(\text{Ho}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ при замещении атомов Ho на атомы Y наблюдается уменьшение на $21.4(4)$ изотропного магнитного поля H_{is} в области расположения ядра и аналогичная случаю изотропного поля H_{is} зависимость от концентрации Y анизотропного поля: H_{an} уменьшается по модулю на $4.9(4)$ kOe при замещении атомов Ho на атомы Y.

Данное исследование будет способствовать созданию новых многокомпонентных сплавов с оптимальными физико-химическими параметрами для различных прикладных задач.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова за обновление оборудования для научных исследований, использованного при выполнении работы и лабораторию магнитных материалов Центра коллективного пользования научной аппаратурой и оборудованием Тверского государственного университета за помощь в проведении синтеза и аттестации сплавов данной системы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00313, <https://rscf.ru/project/22-22-00313/>

Конфликт интересов

Авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Белов К. П. Магнитострикционные явления и их технические приложения [Текст] / К. П. Белов. - Москва: Наука, 1987. - 159 с.
2. Мацнев, М. Е., Русаков, В. С. Создание сложных многокомпонентных моделей мёссбауэровских спектров на примере исследования сверхтонких взаимодействий в квазибинарных сплавах со структурой фаз Лавеса [Текст] / М. Е. Мацнев, В. С. Русаков // ФММ. - 2023. - № 3. - С. 292-297.
3. Николаев В. И., Русаков В. С., Солодченкова Т. Б. Кинетика спиновой переориентации при наличии анизотропии сверхтонких взаимодействий [Текст] / В. И. Николаев, В. С. Русаков, Т. Б. Солодченкова // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. - 1990. - Т. 54. - № 9. - С. 1681 – 1685.
4. Русаков В. С. Мёссбауэровская спектроскопия локально неоднородных систем [Текст] / В. С. Русаков. - Алматы: ИЯФ НЯЦ РК, 2000. - 431 с.
5. Русаков В. С., Покатилов В. С., Губайдулина Т. В., Мацнев М. Е. Сверхтонкие магнитные поля на ядрах ^{57}Fe в интерметаллической системе $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{Fe}_2$ [Текст] / В. С. Русаков, В. С. Покатилов, Т. В. Губайдулина, М. Е. Мацнев // ФММ. - 2019. - Т. 120. - № 4. - С. 366 – 371.
6. Тейлор К. Интерметаллические соединения редкоземельных металлов [Текст] / К. Тейлор. - Москва: Мир, 1974. - 221 с.
7. Умхаева З. С., Терёшина И. С., Панкратов Н. Ю., Алиев И. М., Хоменко М. Р., Карпенков А. Ю. Структура и основные магнитные характеристики многокомпонентных сплавов $(\text{R}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ (R - тяжелые редкоземельные металлы) [Текст] / З. С. Умхаева, И. С. Терёшина, Н. Ю. Панкратов, И. М. Алиев, М. Р. Хоменко, А. Ю. Карпенков // Кристаллография. - 2023. - Т. 68. - № 3. - С. 448 - 454.
8. Умхаева З. С., Русаков В. С., Губайдулина Т. В., Карпенков А. Ю., Терёшина И. С., Панкратов Н. Ю., Алиев И. М. Влияние иттрия на магнитные свойства и сверхтонкие взаимодействия в многокомпонентных сплавах замещения $(\text{Dy}_{1-x}\text{Y}_x)_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{Fe}_2$ [Текст] / З. С. Умхаева, В. С. Русаков, Т. В. Губайдулина, А. Ю. Карпенков, И. С. Терёшина, Н. Ю. Панкратов, И. М. Алиев // ФТТ. - 2024. - Том 66. - Вып.1. - С. 94 – 102.
9. Atzmony U., Dariel M. P. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in CeFe_2 , GdFe_2 and LuFe_2 [Text] / U. Atzmony, M. P. Dariel // Phys. Rev. B. - 1973. - V.10. - № 5. - P. 2060 - 2067.
10. Buschow K. H. J., Van der Kraan A. M. Magnetic properties of amorphous rare-earth-iron alloys. [Text] / K. H. J. Buschow, A. M. Van der Kraan // J. Magn. Magn. Mater. - 1981. - V. 22. - P. 220 - 226.
11. Brooks M. S. S., Eriksson O., Johansson B. 3d-5d band magnetism in the rare earth - transition metal intermetallics: LuFe_2 [Text] / M. S. S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson // J. Phys.: Cond. Matter. - 1989. - V. 1. - P. 5861 - 5874.
12. Brooks M. S. S., Nordstrom L., Johansson B. Magnetism of RFe_2 compounds [Text] / M. S. S. Brooks, L. Nordstrom, B. Johansson // J. Appl. Phys. - 1991. - V. 69(8). - P. 5683 - 5684.

13. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modelling and fitting [Text] / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // AIP Conference Proceedings. - 2012. - V. 1489. - P. 178 – 185.
14. Matsnev M. E., Rusakov V. S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax [Text] / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // AIP Conference Proceedings. - 2014. - V. 1622. - P. 40 – 49.
15. Ilyushin A. S., Tereshina I. S., Aleroeva T. A., Pankratov N. Yu., Umkhaeva Z. S., etc. Phenomenon of magnetic compensation in the multicomponent system (Tb,Y,Sm)Fe₂ and their hydrides [Text] / A. S. Ilyushin, I. S. Tereshina, T. A. Aleroeva, N. Yu. Pankratov, Z. S. Umkhaeva, etc. // J. Alloys and Compounds. - 2020. - V. 847. - Art. № 155976.
16. Ray P., Kulshreshtha S. K. Magnetically induced quadrupole interactions and anisotropic hyperfine fields at Fe-sites in RFe₂-compounds [Text] / P. Ray, S. K. Kulshreshtha // J. Physique. - 1980. - V. 41. - № 12. - P.1487 - 1494.
17. Umkhaeva Z. S., Ilyushin A. S., Aleroeva T. A., Kiseleva T. Yu., Tereshina I. S. Mossbauer effect in alloys of variable composition (Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂ [Text] / Z. S. Umkhaeva, A. S. Ilyushin, T. A. Aleroeva, T. Yu. Kiseleva, I. S. Tereshina // Journal of Physics: Conference Series. - 2021. - V. 1753. - Art. № 012079.
18. Watson R. E., Freeman A. J. Origin of effective fields in magnetic materials [Text] / R. E. Watson, A. J. Freeman // Phys. Rev. - 1961. - V. 123. - № 6. - P. 2027 - 2047.

REFERENCES

1. Belov K. P. Magnetostrictive phenomena and their technical applications [Text] / K. P. Belov. - Moscow: Nauka, 1987. - 159 c.
2. Matsnev M. E., Rusakov V. S. Creation of complex multicomponent models of Mössbauer spectra on the example of the study of superfine interactions in quasi-binary alloys with the structure of Laves phases [Text] / M.E. Matsnev, V.S. Rusakov // PhMM. - 2023. - V. 124. - № 3. - P. 292 - 297.
3. Nikolaev V. I., Rusakov V. S., Solodchenkova T. B. Kinetics of spin reorientation in the presence of anisotropy of superfine interactions [Text] / V. I. Nikolaev, V. S. Rusakov, T. B. Solodchenkova // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. - 1990. - V. 54. - № 9. - P. 1681 -1685.
4. Rusakov V. S. Mössbauer spectroscopy of locally inhomogeneous systems [Text] / V. S. Rusakov. – Almaty: NNC RK, 2000. - 431 p.
5. Rusakov V. S., Pokatilov V. S., Gubaidulina T. V., Matsnev M. E. Ultrafine magnetic fields on ⁵⁷Fe nuclei in the intermetallic system Zr_{1-x}Sc_xFe₂ [Text] / V. S. Rusakov, V. S. Pokatilov, T. V. Gubaidulina, M. E. Matsnev // PhMM. - 2019. - V. 120. - № 4. - P. 366 - 371.
6. Taylor K. Intermetallic compounds of rare earth metals [Text] / K. Taylor. - Moscow: Mir, 1974. - 221 p.
7. Umkhaeva Z. S., Tereshina I. S., Pankratov N. Yu., Aliev I. M., Khomenko M. R. and Karpenkov A.Yu. Structure and Main Magnetic Characteristics of Multicomponent Alloys (R_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe₂ (R are Rare-Earth Metals) [Text] / Z. S. Umkhaeva, I. S. Tereshina, N. Yu. Pankratov, I. M. Aliev, M. R. Khomenko and A.Yu. Karpenkov // Crystallography Reports. - 2023. - V. 68. - № 3. - P. 446 - 452.

8. Umkhaeva Z. S., Rusakov V. S., Gubaidulina T. V., Karpenkov A. Yu., Tereshina I. S., Pankratov N. Yu., Aliev I. M. Influence of yttrium on magnetic properties and super-fine interactions in multicomponent substitution alloys $(Dy_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ [Text] / Z. S. Umkhaeva, V. S. Rusakov, T. V. Gubaidulina, A. Yu. Karpenkov, I. S. Tereshina, N. Yu. Pankratov, I. M. Aliev // *Physics of the Solid State*. - 2024. - V. 66.- № 1. - P. 94 - 102.
9. Atzmony U., Dariel M. P. Magnetic anisotropy and hyperfine interactions in $CeFe_2$, $GdFe_2$ and $LuFe_2$ [Text] / U. Atzmony, M. P. Dariel // *Phys. Rev. B*. - 1973. - V.10. - № 5. - P. 2060 - 2067.
10. Buschow K. H. J., Van der Kraan A. M. Magnetic properties of amorphous rare-earth-iron alloys. [Text] / K. H. J. Buschow, A. M. Van der Kraan // *J. Magn. Magn. Mater.* - 1981. - V. 22. - P. 220 - 226.
11. Brooks M. S. S., Eriksson O., Johansson B. 3d-5d band magnetism in the rare earth - transition metal intermetallics: $LuFe_2$ [Text] / M. S. S. Brooks, O. Eriksson, B. Johansson // *J. Phys.: Cond. Matter*. - 1989. - V. 1. - P. 5861 - 5874.
12. Brooks M. S. S., Nordstrom L., Johansson B. Magnetism of RFe_2 compounds [Text] / M. S. S. Brooks, L. Nordstrom, B. Johansson // *J. Appl. Phys.* - 1991. - V. 69(8). - P. 5683 - 5684.
13. Matsnev M. E., Rusakov V. S. SpectrRelax: an application for Mössbauer spectra modelling and fitting [Text] / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // *AIP Conference Proceedings*. - 2012. - V. 1489. - P. 178 – 185.
14. Matsnev M. E., Rusakov V. S. Study of spatial spin-modulated structures by Mössbauer spectroscopy using SpectrRelax [Text] / M. E. Matsnev, V. S. Rusakov // *AIP Conference Proceedings*. - 2014. - V. 1622. - P. 40 – 49.
15. Ilyushin A. S., Tereshina I. S., Aleroeva T. A., Pankratov N. Yu., Umkhaeva Z. S., etc. Phenomenon of magnetic compensation in the multicomponent system $(Tb,Y,Sm)Fe_2$ and their hydrides [Text] / A. S. Ilyushin, I. S. Tereshina, T. A. Aleroeva, N. Yu. Pankratov, Z. S. Umkhaeva, etc. // *J. Alloys and Compounds*. - 2020. - V. 847. - Art. № 155976.
16. Ray P., Kulshreshtha S. K. Magnetically induced quadrupole interactions and anisotropic hyperfine fields at Fe-sites in RFe_2 -compounds [Text] / P. Ray, S. K. Kulshreshtha // *J. Physique*. - 1980. - V. 41. - № 12. - P.1487 - 1494.
17. Umkhaeva Z. S., Ilyushin A. S., Aleroeva T. A., Kiseleva T. Yu., Tereshina I. S. Mossbauer effect in alloys of variable composition $(Tb_{1-x}Y_x)_{0.8}Sm_{0.2}Fe_2$ [Text] / Z. S. Umkhaeva, A. S. Ilyushin, T. A. Aleroeva, T. Yu. Kiseleva, I. S. Tereshina // *Journal of Physics: Conference Series*. - 2021. - V. 1753. - Art. № 012079.
18. Watson R. E., Freeman A. J. Origin of effective fields in magnetic materials [Text] / R. E. Watson, A. J. Freeman // *Phys. Rev.* - 1961. - V. 123. - № 6. - P. 2027 - 2047.

ОСОБЕННОСТИ ВЛИЯНИЯ ТРЕТЬЕГО КОМПОНЕНТА НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ

© Дадашев Райком Хасимханович (а), Элимханов Джабраил Зайндиевич (б), Джамбулатов Роман Суламбекович (с), Хазбулатов Зелимхан Лечиевич (д)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, отдел физико-математических исследований, главный научный сотрудник; Чеченский Государственный Университет им. А.А. Кадырова, доктор физико-математических наук, raykom50@mail.ru, г. Грозный.
- (б) Академия наук Чеченской Республики, директор Центра проблем материаловедения, кандидат физико-математических наук, edzhabrail@mail.ru, г. Грозный.
- (с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, отдел физико-математических исследований, заведующий отделом, кандидат физико-математических наук, asldezam@mail.ru, г. Грозный.
- (д) Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, ассистент кафедры общей физики, zelim_han9795@mail.ru, г. Грозный.

Аннотация. На основе критического анализа данных по поверхностному натяжению (ПН) сплавов In-Sn-Pb, In-Sn-Ga и Tl-Pb-Bi в жидком состоянии в работе найдены закономерности влияния 3-го компонента на ПН бинарных расплавов. Выявлено, что экстремумы изотерм ПН бинарных систем проявляются и оказывают заметное влияние на вид изотермических поверхностей поверхностного натяжения (ИППН) многокомпонентных систем. В частности, минимум на изотермах ПН расплавов In-Sn и Tl-Pb проявляется в виде впадины, которая распространяется от двойных систем In-Sn и Tl-Pb до вершины треугольника, соответствующей 3-ему компоненту. Однако по мере увеличения в расплаве содержания 3-го компонента (свинца, висмута и таллия) глубина впадины уменьшается, что приводит к сглаживанию рельефа ИППН. Выявленная особенность влияния 3-го компонента на экстремумы изотерм ПН бинарных систем носит общий характер, о чем свидетельствуют данные по ПН других, экспериментально изученных 3-х расплавов. Сделанный вывод имеет большое научное значение, так как может лечь в основу разработки новых полуэмпирических и теоретических моделей ПН многокомпонентных систем.

Ключевые слова: Поверхностное натяжение, металлические расплавы, многокомпонентные системы, изотермы поверхностного натяжения, бинарные и тройные расплавы, металлы.

FEATURES OF THE INFLUENCE OF THE THIRD COMPONENT ON THE SURFACE TENSION OF BINARY MELTS

© Dadashev Raikom Khasimkhanovich (a), Elimkhanov Jabarail Zaindievich (b), Dzhambulatov Roman Sulambekovich (c), Khazbulatov Zelimkhan Lechievich (d)

- (a) Kh. Ibragimov Complex Institute of Russian Academy of Sciences, Department of Materials Science, Department of Physics and Mathematics Research, Chief Researcher. Chechen State

University named after. A.A. Kadyrov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, raykom50@mail.ru, Grozny.

(b) Academy of Sciences of the Chechen Republic of the Russian Federation, Director of the Center for Materials Science Problems, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, edzhabrail@mail.ru, Grozny.

(c) Kh. Ibragimov Complex Institute of Russian Academy of Sciences, Department of Materials Science, Department of Physics and Mathematics Research, Head of Department, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, asldzam@mail.ru, Grozny.

(d) Chechen State University named after. A.A. Kadyrova, assistant of the department of general physics, zelim_han9795@mail.ru, Grozny.

Annotation. Based on a critical analysis of data on surface tension (ST) of In-Sn-Pb, In-Sn-Ga and Tl-Pb-Bi alloys in the liquid state, the work found patterns of the influence of the 3rd component on the ST of binary melts. It has been revealed that the extrema of ST isotherms of binary systems manifest themselves and have a noticeable effect on the appearance of isothermal surface tension surfaces (ISTS) of multicomponent systems. In particular, the minimum on the ST isotherms of In-Sn and Tl-Pb melts appears in the form of a depression, which extends from the In-Sn and Tl-Pb binary systems to the vertex of the triangle corresponding to the 3rd component. However, as the content of the third component (lead, bismuth and thallium) in the melt increases, the depth of the depression decreases, which leads to a smoothing of the IPP relief. The revealed feature of the influence of the 3rd component on the extrema of the ST isotherms of binary systems is of a general nature, as evidenced by the data on the ST of other experimentally studied 3 melts. The conclusion made is of great scientific importance, since it can form the basis for the development of new semi-empirical and theoretical models of PN of multicomponent systems.

Keywords: Surface tension, metal melts, multicomponent systems, surface tension isotherms, binary and ternary melts, metals.

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени поверхностное натяжение (ПН) чистых металлов и бинарных систем изучены относительно полно [1]. Получены достоверные данные, теоретические уравнения, а также разработаны строгие методы для вычисления по политермам и изотермам ПН различных вариантов адсорбции, энтропии, усреднённого состава, и толщины межфазного слоя [2,3].

При этом следует констатировать, что в начальной стадии находятся исследования межфазных (поверхностных) свойств систем с большим числом компонентов. До настоящего времени не разработана строгая теория поверхности многокомпонентных материалов, которая с допустимой погрешностью описывает зависимость ПН от основных параметров: молярных долей, давления и температуры. Отсутствуют так же методы вычисления свойств поверхности расплавов с большим числом компонентов. Причинами такой ситуации являются огромные сложности теоретического анализа процессов, протекающих на поверхности, а также тем, что экспериментальные изучения ПН металлов и сплавов связаны с большими трудностями, которые многократно увеличиваются при изучении многокомпонентных систем.

Вместе с тем, в практической деятельности мы чаще используем многокомпонентные материалы. В частности, к ним относятся: многокомпонентные расплавы, растворы, твёрдые сплавы и дисперсные системы. Существует мнение, что систематические исследования свойств многокомпонентных материалов позволит определить некоторые возможные пути решения глобальной проблемы получения материалов с заданными физическими свойствами. С другой стороны для решения многих теоретических и современных технологических проблем необходимо учитывать совместное влияние на физико-химические и поверхностные свойства материалов нескольких компонентов. Особую актуальность эти вопросы имеют при рассмотрении влияния поверхностно-активных компонентов, так как они даже при малом содержании могут оказать заметное влияние на состав α , следовательно, и свойства границ раздела однородных многокомпонентных фаз [4]. Этим можно объяснить значительный интерес исследователей к изучению их физико-химических и поверхностных свойств [5-11]. Следовательно, исследования свойств систем с большим числом компонент задача важная и актуальная.

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ 3-Х СИСТЕМ

В условиях отсутствия экспериментальных данных и строгой теории особую актуальность приобретают полуэмпирические методы прогноза свойств многокомпонентных систем по свойствам чистых металлов и граничных двойных систем. В связи с этим для избыточных объёмных свойств разработаны и успешно применяются полуэмпирические методы прогноза свойств тройных систем по свойствам бинарных. В работах [12], была сделана первая попытка разработки подобных методов для прогноза ПН многокомпонентных систем. При этом были получены неплохие результаты. Однако для усовершенствования этих методов и разработки на этой основе более обоснованных теоретических моделей необходимо выявить и глубоко изучить влияния 3-го компонента на вид и форму изотерм ПН бинарной системы т.е. при увеличении в разрезе, заданной условием $X_3 = \text{const}$, молярных долей с третьего компонента X_3 .

Исходя из этого нами, на основе критического анализа данных по ПН расплавов In-Sn-Pb [13], Tl-Pb-Bi [14-16], In-Sn-Ga [17] выявлены общие закономерности влияния третьего компонента на минимум, обнаруженный на изотермах ПН растворов In-Sn [18] и Pb-Tl [12]. Изотермические поверхности ПН обсуждаемых тернарных систем объединяет наличие минимума в одной из граничных систем (In-Sn и Pb-Tl). При этом, в качестве добавляемого компонента выступают: поверхностноактивные - свинец и висмут (в системах индий-олово-свинец и таллий-свинец-висмут) и инактивный галлий, который повышает ПН расплавов In-Sn. Такой выбор 3-го компонента позволяет сделать более общие и достоверные выводы.

Измерения ПН и плотности были проведены наиболее точными и надёжными методами [13]: ПН измерялось по гравитационной приборе П.П.Пугачевича, а плотность измерена ареометром, который был изготовлен из боросиликатного стекла. Методика измерения ПН в гравитационном приборе П.П. Пугачевича подробно описана в работе [13]. Согласно результатам расчёта погрешность измерения ПН – 0,8 %, а плотности – 0,2 %. Рассмотрим полученные результаты подробнее.

Отметим, что наиболее тщательно и полно исследованной, из рассматриваемых систем, является система индий-олово - свинец. Для достижения поставленной цели особое

внимание при этом уделялось области составов, прилегающей к стороне индий-олово. В общей сложности экспериментально изучено ПН более 100 расплавов, составы которых лежали по разрезам ($x_{In}:x_{Sn}=1:4, 1:1, 3:1, 9:1, ; 1$; $x_{In}:x_{Pb}=1:5, 2:3$ $x_{Sn}:x_{Pb}=13:1, 3$, и $x_{Pb}= 0,0335$ мол. долей). Изменение состава по разрезу, заданному условием $x_{Pb}=0,0335$ мол. долей на практике можно осуществить добавлением к двойному расплаву In-Pb ($x_{Pb}=0,0335$ мол. долей) бинарного расплава с таким же содержанием свинца. Результаты измерения ПН по такому разрезу определить тенденцию изменения формы и размеров минимума на изотермах ПН двойной системы в присутствии третьего компонента. Для изменения состава по первому способу необходимо к бинарному сплаву нужного состава добавить 3-ий компонент.

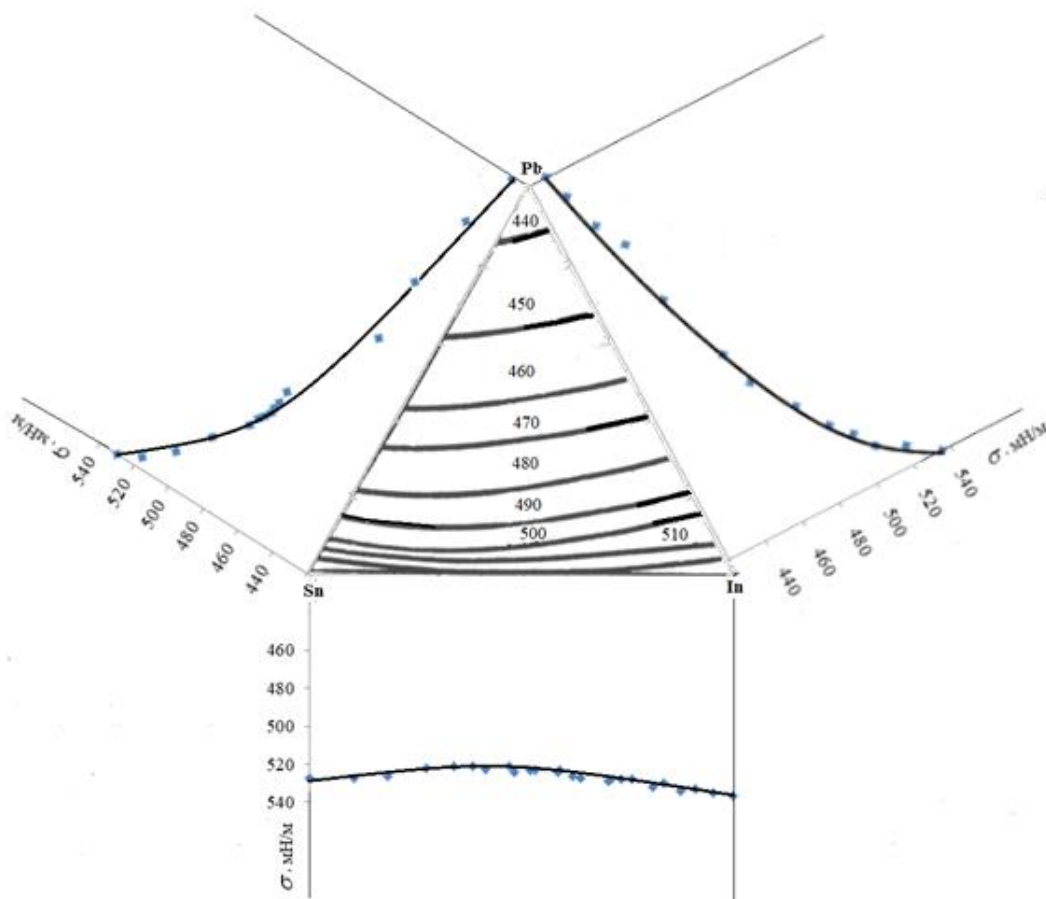


Рис. 1. Изотермы и изолинии поверхностного натяжения бинарных и тернарных расплавов при 723 К

Полученные результаты в виде изолинии ПН представлены на рис. 1. Более тщательное изучение ПН расплавов с малым содержанием 3-го компонента позволило выявить, что изотермы ПН по разрезам, с постоянным содержанием 3-го компонента, характеризуются пологим минимумом. С увеличением молярных долей 3-го компонента глубина минимума уменьшается и при $x_{Pb}=0,08$ мол. долей изотермы ПН передаются гладкими кривыми.

Таким образом присутствие в расплавах атомов свинца приводит к уменьшению вклада взаимодействия разноимённых атомов индий и олова, о чем свидетельствует

уменьшение и исчезновение экстремума на изотермах ПН по разрезам $X_{Pb} = \text{const}$ с увеличением в разрезе содержания 3-го компонента. Свинец и висмут, будучи поверхностно-активными выходят в поверхностный слой и играют доминирующую роль в адсорбционных процессах.

Изотермическая поверхность ПН в обсуждаемой тройной системе характеризуется "впадиной", которая берет начало на стороне концентрационного треугольника индий-олово, и распространяется в направлении третьего компонента – свинца. На изолиниях ПН эти особенности находят отражение в виде кривых, вогнутых к оси индий-олово.

Изолинии ПН наглядно демонстрируют особенности изотермической поверхности ПН. Однако при практических расчётах свойств поверхности тройных расплавов более удобными являются графические представления функциональной зависимости ПН при изменении молярных долей по различным сечениям концентрационного треугольника. Помимо этого эти кривые позволяют сделать сравнительный анализ изотерм σ в боковых двойных системах и по разрезам тройной системы. Поэтому на одном графике (рис.2) изображены зависимости ПН от состава расплавов In-Pb, Sn-Pb, а также по разрезу $x_{In}:x_{Sn}=1:1$. Как видно из рис. 2 предельная поверхностная активность свинца имеет наибольшие значения по абсолютной величине в расплавах олово-свинец, а наименьшее – при изменении состава по разрезу $x_{In}:x_{Sn}=1:1$.

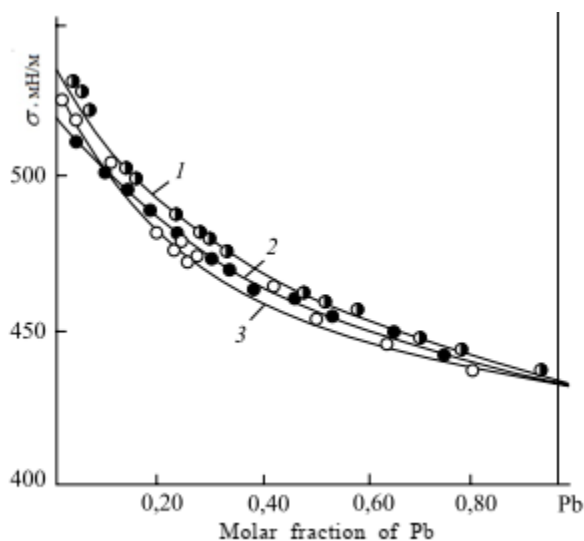


Рис.2. Поверхностное натяжение бинарных (In-Pb (1), Sn-Pb (3) разрез по лучевому сечению $x_{In}:x_{Sn}=1:1$ тройных расплавов (2))

В сильно разбавленных растворах изотерма ПН по разрезу тройной системы расположена несколько ниже изотерм ПН двойных систем. Однако при достижении 0,1 молярных долей свинца изотермы ПН пересекаются, что также свидетельствует о том, что изотермы ПН расплавов In-Sn и тройных разрезов $X_{Pb} = \text{const}$, в интервале от 0, до 0,1 мол.долей X_{Pb} характеризуются минимумом.

Таким образом, результаты исследования ПН расплавов In-Sn-Pb показывают, что зависимость ПН от состава, представленные графически в трёхмерном пространстве в виде поверхностей гладкие без угловых и тройных экстремальных точек. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что на зависимостях ПН от состава обсуждаемой системы

отсутствуют особенности, которые, в той или иной степени, не проявляются в бинарных системах.

РАСПЛАВЫ ТАЛЛИЙ-СВИНЕЦ-ВИСМУТ

Зависимость ПН от состава в расплавах Tl-Pb и In-Sn имеет много общего. В особенности их объединяет наличие минимума в области эквимольярной концентрации. Висмут поверхностно активен на 2-х сплавах во всем концентрационном интервале. Следовательно логичнее предположить что закономерности изменения ПН с составом у этих систем имеют много общего.

В обсуждаемой системе экспериментально изучены политермы ПН 90 расплавов различных составов. Составы изученных расплавов были выбраны таким образом, чтобы они удовлетворяли условиям: молярные доли $X_{Pb}/X_{Tl} = 1/9, 1/3, 1/1, 3/1, 9/1$.

Изотермы ПН по изученным сечениям гладкие без экстремальных точек. Висмут, как и предполагалось поверхностно активен, как на чистых (таллии и свинце), так и на сплавах (рис. 2). При этом ППА висмута на таллии больше, чем на свинце и увеличивается по мере замены в разрезе свинца таллием.

На изотермической поверхности ПН (ИППН) выявлена "впадина", которая проявляется в виде экстремума на изотермах ПН расплавов таллий-свинец. По мере приближения к вершине висмута минимум исчезает.

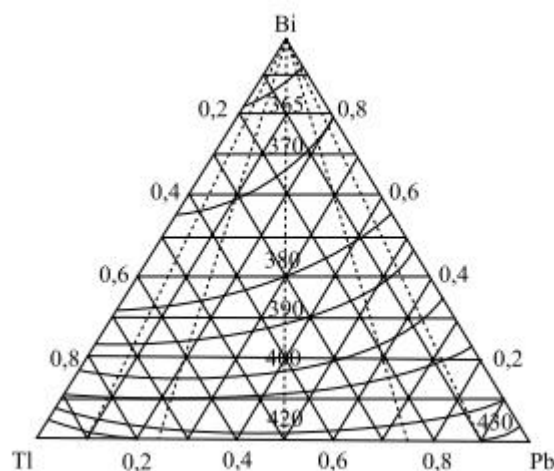


Рис. 2. Изолинии ПН расплавов Tl-Pb-Bi при 773 К

Закономерности изменения составов ППА свинца и таллия близки. Свинец понижает ПН таллия и инактивен на висмуте. По мере увеличения молярных долей висмута в 2-х сплавах абсолютная величина ППА свинца уменьшается. Подобно ведёт себя таллия в сплавах свинец-висмут.

СИСТЕМА ИНДИЙ-ОЛОВО-ГАЛЛИЙ

Основной особенностью ИППН расплавов In-Sn-Pb и Tl-Pb-Bi является наличие впадины, которая образует минимумы на изотермах ПН двойных расплавов In-Sn и Tl-Pb. При этом свинец (In-Sn-Pb) и висмут (Tl-Pb-Bi) понижают ПН расплава, т.е. – они поверхностно активны. Представляет научный интерес вопрос об особенностях влияния инертного компонента на подобные особенности. Для решения этой проблемы подходят результаты по ПН расплавов In-Sn-Ga. В этих расплавах добавки галлия понижают ПН, т.е.

он инактивен как на чистых металлах, так и в расплавах. С другой стороны, немаловажное значение имеет тот факт, что изотермы ПН расплавов олово-галлий, характеризовались сложными кривыми (минимумом и максимумом) [18], что должно найти отражение на ИППН системы индий-олово.

Нами [15] экспериментально изучены политермы ПН 3-х расплавов, составы которых удовлетворяют условиям $x_{In}:x_{Sn} = 1/9, 1/3, 1/1, 9/1$.

На рис. 3, изображены изотермы ПН по разрезам $x_{In}:x_{Sn} = 1/1$, откуда видно, что изотермы ПН передаются гладкими кривыми. При этом изотермы (527 К) характеризуются точкой перегиба (0.6 мол. дол. Ga). С ростом температуры расплава точка перегиба исчезает (773 К).

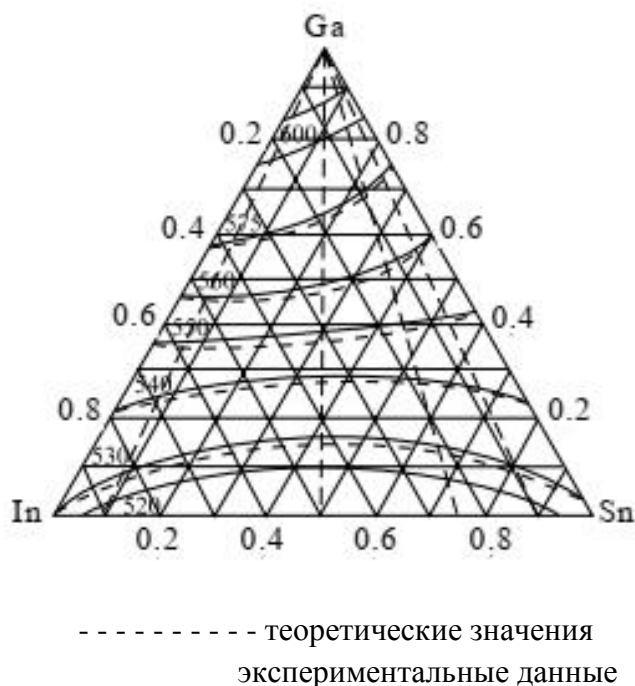


Рис. 3 Изолинии ПН 773 К

Галлий вызывает повышение поверхностного натяжения как чистых металлов индий, олово, так и всех сплавов двойной системы индий-олово. При изменении состава по линиям, с $X_{Ga} = \text{const}$, что графически изображается линией параллельной стороне In-Sn, изотермы ПН (до $X_{Ga} = 0,4$ мол. долей) практически совпадают с изотермами расплавов индий-олово. Дальнейшее увеличение содержания галлия приводит смещению минимума к стороне Ga-Sn и минимум постепенно сглаживается.

На рис. 3 изображены ИПН, которые дают более полное представление об ИППН. На ИППН 3-х расплавов наблюдается впадина, образующая минимумы на ИПН расплавов In-Sn. Отметим, что в обсуждаемой системе «впадина» на ИППН сохраняется до 0,4 мол. дол. галлия.

ВЫВОДЫ

Таким образом, анализ экспериментальных данных по ПН расплавов In-Sn-Ga, Ti-Pb-Bi, а также In-Sn-Pb подтверждает сделанный нами вывод о том, что на изотермах ПН

тернарных систем отсутствуют особенности, не проявляющиеся на зависимости ПН в бинарных расплавах. Экстремумы на изотермах ПН бинарных систем оказывают существенное влияние на рельеф ИППН. Однако какими сложными не были изменения этого рельефа они предсказуемы по ПН бинарных систем. Немаловажным является выявленная закономерность согласно которой интенсивность процесса сглаживания рельефа находится в прямой зависимости от абсолютной величины и знака ППА третьего компонента. Так, согласно результатам эксперимента, минимум на изотермах ПН расплавов In-Sn и Tl-Pb исчезает при 0,1 свинца (In-Sn-Pb), 0,2 висмута (Tl-Pb-Bi), 0,4 галлия (In-Sn-Ga). Таким образом, чем выше ППА компонента, тем интенсивнее его влияние на минимум, то есть тем эффективнее его влияние на особенности изотерм ПН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. Справочник. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
2. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. – М.: Гостехиздат, 1957. – 491 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
4. Еременко В.Н. Физическая химия неорганических материалов: в 3 т. – Киев: Наукова думка, 1988. Т.2. – 192 с.
5. Wang, H. P., Luo, B. C., Qin, T., Chang, J., & Wei, B. (2008). Surface tension of liquid ternary Fe–Cu–Mo alloys measured by electromagnetic levitation oscillating drop method // *The Journal of Chemical Physics*. – N. 129(12). – Pp. 124706
6. J. Brillo, Y. Plevachuk, I. Egrý. Surface tension of liquid Al–Cu–Ag ternary alloys // *J Mater Sci*. – 2010. – N. 45: – Pp. 5150–5157. DOI 10.1007/s10853-010-4512-6
7. Tobias Dubberstein, Hans-Peter Heller, Jens Klostermann Rüdiger Schwarze, Jürgen Brillo. Surface tension and density data for Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Ni, and Fe–Cr–Mn–Ni steels // *J Mater Sci*. – 2015. – N. 50. – Pp. 7227–7237.
8. Fima P. Surface tension and density of liquid Sn–Ag–Cu alloys // *Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.)*. – 2012. – N. 12 – Pp. 1455-1461
9. Moser Z., W. Gasior, K. Bukat, J. Pstrus, R. Kisiel, J. Sitek, K. Ishida and I. Ohnuma Pb-Free Solders: Part III. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu-Bi Alloys // *ASM International with Sb Additions JPEDAV*. – 2007. N. 28: – Pp. 433–438.
10. Dubberstein, Tobias; Heller, Hans-Peter; Klostermann, Jens; Schwarze, Rüdiger; Brillo, Jürgen. Surface tension and density data for Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Ni, and Fe–Cr–Mn–Ni steels. *Journal of Materials Science*. – 2015. – N. 50(22). – Pp. 7227–7237.
11. Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г. Физическая химия. Гетерогенные системы: Учебное пособие. 2-е изд., стер. – СПб.: Изд. “Лань”, 2015. – 192 с.
12. Дадашев Р.Х. Прогнозирование физико-химических свойств многокомпонентных металлических расплавов // *Расплавы*. – 1994. – № 6. – С. 72–84
13. Р. Х. Дадашев Термодинамика поверхностных явлений: Изд. 2-е, испр. – Москва: Физматлит, 2008. – 278 с.

14. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Кутуев Р.А. Поверхностное натяжение и плотность системы таллий-свинец-висмут Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. – 2012. –Т. 17. –№ 2. – С. 712-713.
15. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения расплавов таллий-свинец-висмут по лучевым сечениям (TL:PB=1:3, 3:1) Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. –2020. –Т. 10. – № 1. – С. 25-33
16. Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З., Дадашева З.И. Поверхностные свойства и молярные объемы расплавов таллий–свинец–висмут Расплавы. – 2022. – № 4. – С. 395-407.
17. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov D.Z., Bichueva Z.I. Surface tension of indium-tin-gallium melts // Russian J. Phys. Chem. A. – 2007. – Т. 81. – № 11. – С. 1734-1737.
18. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Элимханов Д.З. Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий - олово и их зависимость от состава и температуры Расплавы. – 2023. – № 1. – С. 78-88.

REFERENCE

1. Nizhenko V.I., Floka L.I. Surface tension of liquid metals and alloys. Reference book. – М.: Metallurgy, 1981. – 208 p.
2. Semenchenko V.K. Surface phenomena in metals and alloys. – М.: Gostekhizdat, 1957. –491 p.
3. Rusanov A.I. Phase equilibria and surface phenomena – L.: Khimiya, 1967. – 388 p.
4. Eremenko V.N. Physical chemistry of inorganic materials: in 3 vol. – Kiev: Naukova Dumka, 1988. Vol. 2. – 192 p.
5. Wang, H. P., Luo, B. C., Qin, T., Chang, J., & Wei, B. (2008). Surface tension of liquid ternary Fe–Cu–Mo alloys measured by electromagnetic levitation oscillating drop method // The Journal of Chemical Physics. – N. 129(12). – Pp. 124706
6. J. Brillo, Y. Plevachuk , I. Egry. Surface tension of liquid Al–Cu–Ag ternary alloys // J Mater Sci. – 2010. – N. 45: – Pp. 5150–5157.
7. Tobias Dubberstein, Hans-Peter Heller, Jens Klostermann Rüdiger Schwarze, Jürgen Brillo. Surface tension and density data for Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Ni, and Fe–Cr–Mn–Ni steels // J Mater Sci. – 2015. – N. 50. – Pp. 7227–7237.
8. Fima P. Surface tension and density of liquid Sn –Ag –Cu alloys // Int. J. Mater. Res. (formerly Z. Metallkd.) – 2012. – N. 12 – Pp. 1455-1461
9. Z. Moser, W. Gasior, K. Bukat, J. Pstrus, R. Kisiel, J. Sitek, K. Ishida and I. Ohnuma Pb-Free Solders: Part III. Wettability Testing of Sn-Ag-Cu-Bi Alloys // ASM International with Sb Additions JPEDAV. – 2007. –N. 28: – Pp. 433–438
10. Dubberstein, Tobias; Heller, Hans-Peter; Klostermann, Jens; Schwarze, Rüdiger; Brillo, Jürgen. Surface tension and density data for Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Ni, and Fe–Cr–Mn–Ni steels. Journal of Materials Science. – 2015. – N. 50(22). – Pp. 7227–7237.
11. Morachevsky A.G., Firsova E.G. Physical Chemistry. Heterogeneous systems: Textbook. 2nd ed. – SPb.: Izd. "Lan", 2015. – 192 p.

12. Dadashev R.Kh. Prediction of physical and chemical properties of multicomponent metal melts // *Melts*. – 1994. – N. 6. – Pp. 72-84
13. Dadashev R. H. Thermodynamics of surface phenomena: 2nd edition, revised. – Moscow: Fizmatlit, 2008. – 278 p.
14. Dadashev R.H., Elimkhanov D.Z., Kutuev R.A. Surface tension and density of thallium-lead-bismuth system *Vestnik Tambov University. Series: Natural and Technical Sciences*. – 2012. – V. 17. – N. 2. – Pp. 712-713.
15. Dadashev R.Kh., Elimkhanov D.Z. Concentration dependence of surface tension of thallium-lead-bismuth melts by beam sections (TL:PB=1:3, 3:1) *Proceedings of Kabardino-Balkarian State University*. – 2020. – V. 10. – N. 1. – Pp. 25-33
16. Dadashev R.Kh., Elimkhanov D.Z., Dadasheva Z.I. Surface properties and molar volumes of thallium-lead-bismuth melts *Melts*. – 2022. – N. 4. – Pp. 395-407.
17. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov D.Z., Bichueva Z.I. Surface tension of indium-tin-gallium melts // *Russian J. Phys. Chem. A*. – 2007. – T. 81. – N. 11. – Pp. 1734-1737.
18. Dadashev R.Kh., Kutuev R.A., Elimkhanov D.Z. Surface tension and density of indium-tin melts and their dependence on composition and temperature *Melts*. – 2023. – N. 1. – Pp. 78-88.

Науки о Земле / Science of Earth

1.6.11. Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений

УДК: 551.2.:992.2

DOI: 10.34824/VKNIRAN.2024.16.1.012

**ГЕОТЕКТОНИЧЕСКИЕ И ГЕОДИНАМИЧЕСКИЕ ФАКТОРЫ МИГРАЦИИ
НЕФТИ И ГАЗА**

© Доценко Валерий Владимирович (а), Степанов Андрей Николаевич (b),
Бачаева Тумиша Хамидовна (с)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, зав. отделом проблем ТЭКиРП, кандидат геолого-минералогических наук, d.valeri@mail.ru, Грозный.

(b) Региональная общественная организация "Волгоградское научно-техническое общество нефтяников и газовиков им. акад. И.М. Губкина", руководитель, кандидат геолого-минералогических наук, stepanovandres@yandex.ru, Волгоград.

(с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, старший научный сотрудник, кандидат геолого-минералогических наук, bachaeva@bk.ru, Грозный.

Аннотация. В статье анализируются факторы миграции углеводородов, обосновывается ведущая роль гравитационного и геодинамического факторов миграции УВ в земной коре и формирования месторождений нефти и газа. Геодинамический фактор связан с короткопериодическими и быстропротекающими процессами, которые обусловлены лунно-солнечными приливами и вариациями солнечной активности, вызывающими землетрясения. Многие исследователи отмечают, что каждому сильному землетрясению предшествуют и сопровождают его региональные геохимические, гидрогеологические, геоэлектрические и другие аномалии, которые проявляются в резких колебаниях пластовых давлений, дебитов скважин, уровней флюидов и других явлений. Геодинамика увеличивает скорость и масштабы миграционных процессов и последующей аккумуляции нефти и газа. Устойчивое и длительное погружение осадочных бассейнов приводит к накоплению и формированию нефтегазоматеринских пород, пород-коллекторов и флюидоупоров. Прогрессивный литогенез и тектоническая активизация в ОБ создают условия для дефлюидизации нефтегазоматеринских пород, интенсивной генерации и миграции УВ, образованию различных ловушек, формированию и переформированию залежей нефти и газа.

Ключевые слова: миграция, углеводороды, геотектонические фактор, геодинамический фактор.

GEOTECTONIC AND GEODYNAMIC FACTORS OF OIL AND GAS MIGRATION

© Dotsenko Valery Vladimirovich (a), Stepanov Andrey Nikolaevich (b), Bachaeva Tumisha Khamidovna (c, d)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Associate Professor, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, d.valeri@mail.ru, Grozny

(b) Regional public organization "Volgograd Scientific and Technical Society of Oil and Gas Workers named after Academician I.M. Gubkin", Associate Professor, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences, stepanovandres@yandex.ru, Volgograd

(c) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Associate Professor, Candidate of Geological and Mineralogical Sciences,
e-mail: bachaeva@bk.ru, Grozny

Annotation. The article analyzes the factors of hydrocarbon migration and substantiates the leading role of gravitational and geodynamic factors in the migration of hydrocarbons in the earth's crust and the formation of oil and gas fields. The geodynamic factor is associated with short-period and fast-flowing processes that are caused by lunisolar tides and variations in solar activity that cause earthquakes. Many researchers note that every strong earthquake is preceded and accompanied by regional geochemical, hydrogeological, geoelectric and other anomalies, which manifest themselves in sharp fluctuations in reservoir pressures, well flow rates, fluid levels and other phenomena. Geodynamics increases the speed and scale of migration processes and subsequent accumulation of oil and gas. Steady and long-term subsidence of sedimentary basins leads to the accumulation and formation of oil and gas source rocks, reservoir rocks and seals. Progressive lithogenesis and tectonic activation in the OB create conditions for defluidization of oil and gas source rocks, intensive generation and migration of hydrocarbons, the formation of various traps, and the formation and reformation of oil and gas deposits.

Key words: migration, hydrocarbons, geotectonic factor, geodynamic factor.

ВВЕДЕНИЕ

Миграция углеводородов (УВ), является одной из ключевых проблем нефтегазовой геологии и до настоящего времени многие её вопросы являются предметом дискуссий. Например, сторонники неорганического происхождения нефти отрицают всякую возможность эмиграции микронепфти из нефтематеринских пород и латеральную миграцию. Нет единства и среди сторонников органического генезиса нефти, как по вопросам, касающихся видов миграции, так и по вопросам, касающихся факторов эмиграции и вторичной миграции. Для обоснования своих представлений все приводят различные фактические данные и аргументы. Всё это позволило И.И. Нестерову [8] считать, что процессы миграции УВ совершенно не изучены. Как латеральная, так и вертикальная миграция необъяснима ни теоретически, ни практически, следов миграции УВ не обнаружено, поэтому залежи нефти и газа формируются на месте их современного залегания. Сходные представления К.П. Калицкий высказывал ещё в 1923 году.

МЕТОДОЛОГИЯ

Геотектонические факторы. Генерация УВ, миграция и формирование месторождений нефти и газа представляют собой как по представлениям органической, так и неорганической концепции единый процесс, который связан с геотектоническими циклами развития Земли. Проявление тектонических фаз и сейсмичность вызывают нестабильность

напряженного состояния земной коры, дилатацию горных пород и последующее образование дизъюнктивных нарушений.

В фанерозое выделяется четыре геодинамических цикла интенсивного нефтегазообразования и нефтегазонакопления: байкальско-салаирский, каледонско-герцинский, киммерийский и продолжающийся альпийский. Их длительность близка к Галактическому году. Максимумы геодинамической активности, поступления тепла в литосферу конвективным путем, генерации и миграции УВ проявляются во второй половине каждого цикла, на его орогенном этапе. Соответственно в фанерозое было четыре таких максимума: раннекембрийский, ранне-, среднедевонский, пермско-триасовый и кайнозойский. Основное нефтегазообразование и нефтегазонакопление происходит в предгорных и внутригорных прогибах, на платформенных склонах, примыкающих к геосинклиналям и во внутриплатформенных рифтогенных прогибах, а в общем, по В.Е. Хаину, на палео-, и современных континентальных окраинах.

С цикличностью тектонических процессов связано также нефтегазообразование и нефтегазонакопление, осуществляющейся за счёт эволюции органического вещества (ОВ) в литогенезе. Устойчивое и длительное погружение осадочных бассейнов (ОБ) приводит к накоплению и формированию нефтегазоматеринских пород, пород-коллекторов и флюидоупоров. Прогрессивный литогенез и тектоническая активизация в ОБ создают условия для дефлюидизации нефтегазоматеринских пород, интенсивной генерации и миграции УВ, образованию различных ловушек, формированию и переформированию залежей нефти и газа.

Геодинамические факторы миграции УВ. Главное значение среди них имеют постоянные короткопериодические и быстропротекающие явления, с которыми связаны баровакуумные и геоэлектрические эффекты [3].

Короткопериодические процессы имеют как упругий, так и неупругий характер деформаций и обусловлены волнообразным ходом возмущения потенциала силы тяжести на Земле Луной и Солнцем и периодическими изменениями солнечной активности.

Быстропротекающие процессы – это землетрясения и вулканизм, которые также часто связаны с космическими причинами. На Земле существует около 2000 вулканов и происходит от 200 тыс. до 1 млн. землетрясений в год разной величины [11]. Каждому сильному землетрясению предшествуют и сопровождают его региональные геохимические, гидрогеологические, геоэлектрические и другие аномалии, которые проявляются в резких колебаниях пластовых давлений, дебитов скважин, уровней флюидов и других явлений, на что обратили внимание многие исследователи.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Обширные экспериментальные материалы, полученные при гидрогеодеформационном мониторинге (ГГД-мониторинге) в различных регионах мира, свидетельствуют об исключительно высокой геодинамической зависимости отдалённых на десятки тысяч километров точек планеты в тех случаях, когда сейсмоподготовительные процессы оказываются приуроченными к гидросфере, то есть для землетрясений с глубинами гипоцентров 20-30 км. Так сопоставление результатов ГГД-мониторинга подземных вод за несколько лет на полигоне Паркфилд (США) и на Кавказском геодинамическом полигоне показало устойчивую связь между сигналами предстоящих сейсмических событий, кото-

рые наблюдались на Кавказе и аномалиями, отмечаемыми в Калифорнии. Таким образом, флюидовмещающая среда в течение коротких периодов времени, измеряемых сутками-месяцами, меняет состояние своего глобально развитого поля напряжений-деформаций. Проявляется оно в виде периодически возникающих, разрушающихся и замещающих друг друга пространственных короткоживущих структур растяжения и сжатия [4].

Разнообразные по силе и частоте ритмы возмущения потенциала силы тяжести на Земле связаны с приливами и отливами, которые обусловлены притяжением Земли Луной и Солнцем. В течение месяца взаимное положение данных объектов меняется. Во время новолуний и полнолуний, так называемых сизигий, лунный и солнечный приливы наступают одновременно, поскольку Солнце, Луна и Земля находятся на одной линии. Во время первой и последней четверти, в квадратурах, Луна и Солнце по отношению к Земле направлены под углом 90° . Поэтому в квадратурах в момент лунного прилива происходит солнечный отлив, действие Солнца вычитается из действия Луны и наблюдается наименьший прилив. Сизигийные приливы на 40-50 % больше квадратурных, причем в сизигии наибольшие приливы и отливы проявляются в новолуние, поскольку в это время гравитационные силы Луны и Солнца складываются и действуют в одном направлении. Установлено [12], что в сизигиях число дней в году с землетрясениями увеличивается по сравнению с квадратурами от 3 до 12%.

В течение сидерического, или звездного месяца, равного 27,32 солнечным суткам, Луна делает полный оборот вокруг Земли. За это время её северное и южное склонение меняется, причём в разные месяцы различно, в среднем составляя 23° . Изменение пределов склонения Луны происходит в течение 18 лет и 7 месяцев и вызывает суточное неравенство приливов по высоте и продолжительности. Кроме того, в течение сидерического месяца расстояние между центрами Земли и Луны меняется на 6,7 земных радиусов, а в течение года меняется расстояние от Земли до Солнца. Поэтому перигейные лунные приливы на 37%, а солнечные приливы до 10% больше, чем апогейные. Соответственно в перигее число дней с землетрясениями увеличивается по сравнению с апогеем до 20% [10, 12]. Таким образом, возмущение потенциала силы тяжести на Земле в течение короткого времени имеет различные вариации. При этом именно знакопеременные геодинамические напряжения в скелете горных пород способствуют преодолению капиллярных сил и резкой активизации миграционных процессов.

Закономерное увеличение числа землетрясений в сизигиях и перигелии было эмпирически установлено ещё в конце XIX века А. Перре по изучению распределения 23 тысяч дней с землетрясениями. Затем в XX веке оно было подтверждено рядом исследователей и названо М.С. Стовасом и Д.Н. Усенко законами А. Перре. Данные законы оказались справедливыми и для горных ударов – динамических явлений в шахтах и рудниках.

Кроме полусуточных, суточных, двухнедельных, месячных и годовых ритмов приливообразующие силы образуют ритмы в 2 года, 8,9 (сарос), 18,9 (большой сарос), 111 (вековой) лет, и многовековой 1800-1900-летний ритм [15]. Многовековой ритм связан с взаиморасположением Солнца, Луны и Земли на одной прямой линии, когда Земля находится в перигелии. В это время происходит наибольшее нарушение силы тяжести на Земле и равновесия водных масс.

Вертикальная и горизонтальная составляющая упругих деформаций и вероятные неупругие деформации осадочного чехла за счёт действия приливного трения изучались в

геологии нефти и газа, гидрогеологии, при разработке нефтяных и газовых месторождений. Например, экспериментальными исследованиями установлено, что в условиях Западной Сибири Лунно-Солнечные приливы проявляются в периодическом удлинении стволов скважин глубиной около 3 км на величину более 1,7 м, их искривлении до 3-5°, смятии и срезании обсадных колонн, вариациях скоростей распространения сейсмических волн (В.Х. Ахияров, Ф.К. Салманов, С.В. Курсин; 1990). Появились многочисленные сведения о волновом ходе флюидного режима в нефтяных и газовых скважинах (Н.А. Касьянова, 1998). Отмечается связь состояния добычи нефти с колебаниями уровня моря и океанов (М.Н. Смирнова, 1998; В.Н. Щелкачев, 1995), и даже – с альтитудой скважин (Н.А. Налимова, Ф.С. Ульмасвай; 1998). Установлено влияние разноглубинных землетрясений на вариации пластового давления и состояние добычи нефти (М.Н. Смирнова, 1981, 1998, 2003; Д.Г. Осика, 1979, 1981; Н.А. Касьянова, 2000; Н.А. Касьянова, Ю.О. Кузьмин, 1996; В.А. Сидоров, 2001; и др.). Всё это говорит о том, что флюидодинамический режим природных резервуаров реагирует на самые различные геодинамические явления.

Другой космической силой, вызывающей нестабильность в напряженном состоянии земной коры, является солнечная активность, которая проявляется через изменение магнитного поля. Солнечная активность ежегодно меняется и имеет в среднем 11-летний цикл. С этим циклом связаны изменения ротационного режима Земли, обусловленные взаимодействием магнитосферы Земли с солнечным ветром. Вариации скорости вращения Земли ведут к изменению полярного сжатия, и как следствие – к изменению полей тектонических напряжений и гравитационного поля. Многолетние исследования изменений силы тяжести во времени на геодинамических полигонах, проведенные В.А. Сидоровым (1987), А.А. Акимовой и А.И. Волгиной (1992) показали, что их величина достигает 0,10-0,25 мГал. С глубины примерно 200 м, помимо литостатического давления, проявляются добавочные сжимающие напряжения, которые быстро возрастают, достигая максимальных величин (200-350 МПа) на глубинах 15-40 км и на этом уровне выделяется более 60% суммарной энергии землетрясений, образующихся в результате проявления скалывающих напряжений [10].

На связь сейсмичности Земли с солнечной активностью и изменением числа горных ударов на ряде месторождений указывали многие исследователи: П. Бернал (1938), А.Д. Сытинский (1963), И.М. Батугина, А.С. Батугин (1973) и др. Убедительная связь землетрясений с периодическими изменениями солнечной активности была установлена М.Н. Смирновой (1968). Например, по её данным, в 1957 году проявился один из крупнейших максимумов солнечной активности, который повлек за собой изменение скорости вращения Земли. В результате на Северном Кавказе в этом году произошло 273 землетрясения, а за шесть последующих лет – лишь 156. В 1966 году аналогичная ситуация повторилась в меньших масштабах.

О.П. Абрамова, Л.А. Абукова и И.Ф. Юсупова [1] экспериментально установили влияние знакопеременных геодинамических напряжений в скелете тонкодисперсных горных пород на преодоление капиллярных сил и резкую активизацию связанных вод, содержащих микроэлементы и органические компоненты.

А.А. Карцев и др. [9], указывая на важность воздействия сейсмических колебаний на процессы вторичной миграции УВ и их аккумуляции в ловушках, отметили, что, во-первых, геодинамическое давление расширяет поры, а это уменьшает влияние капилляр-

ных сил и увеличивает скорость и объём фильтрации флюидов. Поэтому проницаемость пород сама может частично рассматриваться как функция прохождения сейсмических волн. Во-вторых, то усиливая, то ослабляя действие архимедовой силы, пульсирующее геодинамическое давление способствует слиянию отдельных капель, пузырьков углеводородной фазы, тем самым повышается общая нефтегазонасыщенность пород, увеличивается фазовая проницаемость для УВ, ослабляется противодействие со стороны капиллярных сил.

И.М. Сворень, И.М. Наумко, 2003; В.Д. Кукуруза и др., 2003; и др. в своих работах показали, что при изменении напряженно-деформированного состояния пород механическая энергия преобразуется в тепловую, электрическую и химическую, что вызывает вариации электромагнитного, гравитационного и акустического полей. В частности, во время тектонических напряжений флюиды воспринимают нагрузку горных пород и при деформации дипольных соединений (прежде всего воды) возникает высоковольтное электрическое поле. Образуется оно и при деформации пород и зарождении трещин. Электрическое поле оказывает на УВ, как на диэлектрики, значительное поляризующее действие и они приобретают высокую подвижность.

Большое значение геодинамических явлений на процесс нефтегазонакопления был отмечен нами ещё в 1988 году [14] на примере Терско-Каспийского прогиба. Этой же проблеме посвящена монография В.А. Сидорова и др. [13].

Таким образом, влияние геодинамики существенно увеличивает скорость и масштабы миграционных процессов и последующей аккумуляции нефти и газа. Смена напряжений растяжения, сжатия и кручения, а также вибрации тектонических блоков земной коры, связанные с короткопериодическими и быстропротекающими геодинамическими процессами поддерживают зоны повышенной флюидопроводимости и флюидонакопления в эффективном состоянии. Кроме того, действуя как естественный поршневой механизм, через открытие (декомпрессию) и закрытие (компрессию) трещин в зонах деформаций, геодинамические процессы способствуют струйной пульсирующей миграции УВ или даже являются её основным механизмом в высокоградиентных зонах.

В пределах Южно-Ставропольского вала Ставропольского свода в зоне разломов находятся Николаевское нефтегазовое и Убеженское газонефтяное месторождения, в которых продолжается процессе формирования залежей за счёт вертикальной миграции углеводородной системы и активной геодинамики [7]. Формирование месторождений за счёт вертикальной миграции подтверждается следующими фактами. На Убеженском месторождении в шести скважинах (№№ 226, 228, 236, 237, 250, 254) керн, отобранный ниже уровня водонефтяного контакта от 42 до 636 м, оказался насыщенным конденсатом, при поджоге горел или обладал резко выраженным запахом конденсата. При испытании интервалов, в которых отбирался керн, в ряде случаев были получены притоки воды с плёнками нефти. Аналогичные явления наблюдались и на Николаевском месторождении в законтурной скважине № 213 ниже уровня ВНК в интервале от 42 до 106 м [6].

В последнее время, как у «органиков» так и у «неоргаников» [4, 5] получила признание концепция широкомасштабной нисходящей миграции флюидов из осадочного чехла до фундамента включительно, ведущая к формированию месторождений УВ. Л.А. Абукова (2005, 2008); Г.А. Байбакова (1996); А.М. Брехунцов и др. (2003); Н.П. Запивалов (2003); В.Д. Кукуруза и др. (2001; 2003); В.С. Шеин, Л.А. Певзнер, В.И. Горбачев (1981) и

др. разработали различные геолого-химические и геолого-физические модели этого вида миграции, которые по существу являются геодинамическими. Однако в изученных палеонтологических методами нефтяных месторождениях различных регионов нисходящая миграция УВ не выявлена. Микрофоссилии верхних молодых горизонтов в них отсутствуют. В ряде случаев их возраст является намного больше возраста продуктивных пород. Так, например, в сингенетичных нефтяных залежах баженовской свиты залегающей на границе верхней юры и нижнего мела (J_3v-K_1b), обнаружены хорошо сохранившиеся микрофоссилии верхне- и нижнепалеозойских форм (А.Н. Гусева, Л.П. Климушкина, 1997; Л.П. Климушкина, А.Н. Гусева, 1980; Т.Т. Клубова, Л.П. Климушкина, А.М. Медведева, 1980). Однако это не умаляет роль геодинамики, поскольку появление древних микрофоссилий в нефтях баженовской свиты связано с процессами вертикальной миграции углеводородных флюидов по зонам тектонически активных разломов.

В.А. Карпов [4] указывает, что влияние разломной тектоники на флюидодинамику очевидно. Активные разломы обладают аномальной прогреетостью недр, повышенной магнитной напряженностью, локальными гравиминимумами. При тектонической активизации движение флюидов в зонах разломов и прилегающем пространстве осуществляется в направлении максимального проявления дилатации. Скачкообразный характер землетрясений, их вибрационный эффект определяет направленность, масштабы ремиграции и локализации вторичных залежей. Кроме того, учёт сейсмичности неизбежно должен привести «неоргаников» к признанию эмиграции нефти из нефтематеринских пород.

Абрамова О.П., Абукова Л.А., Юсупова И.Ф. [1] экспериментально установили, что знакопеременные геодинамические напряжения в скелете тонкодисперсных пород соответствующие главной зоне дегидратации глинистых пород и катагенеза ОВ приводят к преодолению капиллярных сил и резкой активизации связанных вод с содержащимися в них органическими компонентами и их эмиграции. Причём резкая активизация выхода связанных флюидов происходила во время перехода от одного режима давления к другому в сравнительно узких интервалах – от 20 до 40 мПа и от 60 до 80 мПа. Карцев А.А. и др. [9] также отмечают, что сейсмотектонические явления оказывают существенное влияние на гидрогеологические условия нефтегазоносных бассейнов. При их проявлении происходит повышение содержания в водных растворах различных компонентов, например диоксида углерода в три раза, а гомологов метана иногда на порядок.

Внутренней причиной эмиграции флюидов в главных зонах нефте- и газообразования является деструкция ОВ и метанизация микронепти, ведущая к образованию летучих веществ, увеличению порового давления до критической величины, флюидоразрыву и инъекции нефти и газа в коллектор. Такой механизм эмиграции имеет взрывной характер и проявляется периодически в струйной форме. Он отмечен в работах многих исследователей (Ю.И. Галушкин (2007); И.С. Грамберг, О.И. Супруненко (1992); И.В. Высоцкий, Ю.И. Корчагина и В.И. Высоцкий (1991); Н.А. Еременко (1985); Н.А. Еременко и Г.В. Чилингар (Н.А. Еременко, Г.В. Чилингар; 1996); Т.Т. Клубова (1973); С.Г. Неручев и др. (1987); Сизых В.И., Семёнов Р.М., Павленков В.А. (2002); П.А. Дикки (1975); Дю Руше (1978; 1981); Магара (1978; 1980); Мак-Олифф (1979); А. Перродон (1991); Роберт (1979); Б. Тиссо и Д. Вельте (1978); Ph. Ungerer (1993) и другие.

Влияние геодинамических процессов на миграцию нефти и газа образно можно представить как просеивание песка. Сухой песок свободно «течёт» через сито. Однако для

просеивания мокрого песка то же сито необходимо встряхивать, причём сила встряхивания зависит от степени влажности песка. Таким образом, движение нефти в поровых коллекторах во многом обусловлено резонансными колебаниями матрицы.

Более сложной аналогией является гемодинамика в организме человека, особенно венозной крови, которая в большом круге кровообращения движется против силы тяжести. Это возможно только за счёт собственной пульсации и сокращения капиллярной и венозной систем человека. Кроме того, кровообращение поддерживает диафрагма и сокращения скелетных мышц, ведущие к наружному сдавливанию вен туловища и конечностей, а также – ритмические колебания всех клеток организма, совершающиеся за счёт бесчисленных микровзрывов, происходящих за счёт окислительных ферментативных реакций в протоплазматическом желе (А.С. Залманов; 1991). Всё это создаёт условия для полного кругооборота крови человека приблизительно за 20-23 с. (Г.И. Косицкий; 1985). При этом физические свойства крови и капилляров сопоставимы с физическими свойствами нефтей и пород-коллекторов. Например, капилляры имеют диаметр от 5-6 до 20-30 мкм, общую длину порядка 100'000 км, а кровь состоит из форменных элементов с размерами от 2,5 до 23 мкм, имеет плотность 1,050-1,064 г/см³ и динамическую вязкость 4-5 мПа·с при температуре 20 °С, а при различных патологиях она меняется от 1,7 до 22,9 мПа·с.

ВЫВОДЫ

Таким образом, резонансные динамические явления характерны как для живой, так и для неживой природы. В нефтегазоносных комплексах геодинамические эффекты способствуют эмиграции микроневфти и газа из производящих пород и обеспечивают возможность каплям нефти и пузырькам газа объединиться с образованием миграционноспособных первичных скоплений в кровле коллектора. При достижении определённой массы УВ образуется избыточное давление, превышающее капиллярное давление на мениске нефть-вода или газ-вода, и начинается струйная миграция, протекание которой усиливается геодинамической активностью недр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова, О. П., Абукова, Л. А., Юсупова, И. Ф. Геохимия связанных вод в аспекте генезиса нефти и газа [Текст] / О. П. Абрамова, Л. А. Абукова, И. Ф. Юсупова // Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии. — Москва: Геос, 2005. — С. 13-18.
2. Вартамян, Г. С., Юсупова, И. Ф. Флюидосфера, геодинамическая фильтрация и формирование трещинной проницаемости в ходе погружения осадочных толщ [Текст] / Г. С. Вартамян, И. Ф. Юсупова // Геология, методы поисков, разведки и оценки месторождений топливно-энергетического сырья. — Москва: Геоинформмарк, 2000. — № 6. — 34 с.
3. Доценко, В. В. Влияние геодинамики на процессы миграции нефти и газа и необходимость её учета при прогнозе нефтегазоносности и разработке нефтяных и газовых месторождений [Текст] / В. В. Доценко // Проблемы геоэкологии геохимии и геофизики. — Ростов-на-Дону: Изд-во ООО «ЦВВР», 2005. — С. 309-319.

4. Карпов, В. А. Некоторые замечания по проблеме нефтегазообразования и нефтегазоаккумуляции [Текст] / В. А. Карпов // Недропользование XXI век. — 2017. — № 4 (67). — С. 142-149.
5. Керимов, В. Ю., Гордадзе, Г. Н., Ермолкин, В. И. Теория органического происхождения углеводородов – фундаментальный базис прогнозирования недр [Текст] / В. Ю. Керимов, Г. Н. Гордадзе, В. И. Ермолкин // Недропользование XXI век. — 2017. — № 6 (69). — С. 119-127.
6. Ляхович, П. К., Склярова, З. П. Системно-флюидодинамические основы поиска, разведки и разработки залежей нефти и газа [Текст] / П. К. Ляхович, З. П. Склярова. — Краснодар-Ухта, 2002. — 338 с.
7. Моллаев, З. Х., Доценко, В. В. Анализ аномальных характеристик нефтяных и газовых залежей Убеженско-Николаевской нефтегазоносной зоны / З. Х. Моллаев, В. В. Доценко [Текст] // «Geoenergy». Материалы Международной научно-практической конференции. — Грозный: ГГНТУ, Махачкала: Алеф, 2015. — С. 187-196.
8. Нестеров, И. И. Генезис и формирование залежей углеводородного сырья [Текст] / И. И. Нестеров // Геология нефти и газа. — 2004. — № 2. — С. 38-47.
9. Карцев, А. А., Вагин, С. Б., Шугрин, В. П., Брагин, Ю. И. Нефтегазовая гидрогеология [Текст] / А.А. Карцев, С.Б. Вагин, В.П. Шугрин, Ю.И. Брагин. — Москва: ГУП Изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. Губкина, 2001. — 264 с.
10. Николаев, Н. И. Новейшая тектоника и геодинамика литосферы [Текст] / Н. И. Николаев. — Москва: Недра, 1988. — 491 с.
11. Осика, Д. Г., Черкашин, В. И. О фундаментальных и прикладных аспектах изучения флюидного режима сейсмически активных областей и их обрамлений / Д. Г. Осика, В. И. Черкашин [Текст] // Фундаментальные проблемы нефтегазовой гидрогеологии. — Москва: ГЕОС, 2005. — С. 520-522.
12. Петухов, И. М., Батугина, И. М. Геодинамика недр [Текст] / И. М. Петухов, И. М. Батугина. — Москва: Недра коммюникейшенс ЛТД, 1999. — 256 с.
13. Сидоров, В. А., Атанасян, С. А., Багдасарова, М. В. Современные движения земной коры и нефтегазоносность (на примере Терско-Каспийского передового прогиба) [Текст] / В.А. Сидоров, С.А. Атанасян, М.В. Багдасарова и др. — Москва: Наука, 1987 — 119 с.
14. Стерленко, Ю. А., Моллаев, З. Х., Доценко, В. В. Геоиндикационный анализ Терско-Каспийского прогиба в связи с прогнозированием нефтегазоносных объектов / Ю. А. Стерленко, З. Х. Моллаев, В. В. Доценко [Текст] // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: Тезисы докладов I Всесоюзной конференции. Часть 2. — Москва, 1988. — С. 253-254.
15. Шульц, С. С. Тектоника земной коры (на основе анализа новейших движений) [Текст] / С. С. Шульц. — Ленинград: Недра, 1979. — 272 с.

REFERENCES

1. Abramova, O. P., Abukova, L. A., Yusupova, I. F. Geochemistry of bound waters in the aspect of the genesis of oil and gas [Text] / O. P. Abramova, L. A. Abukova, I. F. Yusupova // Fundamental problems of oil and gas hydrogeology. - Moscow: Geos, 2005. - Pp. 13-18.

2. Vartanyan, G. S., Yusupova, I. F. Fluidosphere, geodynamic filtration and the formation of fracture permeability during the subsidence of sedimentary strata [Text] / G. S. Vartanyan, I. F. Yusupova // *Geology, search methods, exploration and assessment of deposits of fuel and energy raw materials*. - Moscow: Geoinformmark, 2000. - № 6. -34 p.

3. Dotsenko, V.V. The influence of geodynamics on the processes of oil and gas migration and the need to take it into account when forecasting oil and gas content and developing oil and gas fields [Text] / V.V. Dotsenko // *Problems of geocology of geochemistry and geophysics*. - Rostov-on-Don: Publishing House LLC "CVVR", 2005. - Pp. 309-319.

4. Karpov, V. A. Some comments on the problem of oil and gas formation and oil and gas accumulation [Text] / V. A. Karpov // *Subsoil use XXI century*. - 2017. - № 4 (67). — Pp. 142-149.

5. Kerimov, V. Yu., Gordadze, G. N., Ermolkin, V. I. Theory of organic origin of hydrocarbons - a fundamental basis for subsoil forecasting [Text] / V. Yu. Kerimov, G. N. Gordadze, V. I. Ermolkin // *Subsoil use XXI century*. - 2017. - № 6 (69). — Pp. 119-127.

6. Lyakhovich, P. K., Sklyarova, Z. P. System-fluidodynamic principles of search, exploration and development of oil and gas deposits [Text] / P. K. Lyakhovich, Z. P. Sklyarova. - Krasnodar-Ukhta, 2002. - 338 p.

7. Mollaev, Z. Kh., Dotsenko, V. V. Analysis of anomalous characteristics of oil and gas deposits in the Ubezhensk-Nikolaev oil and gas zone / Z. Kh. Mollaev, V. V. Dotsenko [Text] // "Geoenergy". Materials of the International Scientific and Practical Conference. - Grozny: GGNTU, Makhachkala: Aleph, 2015. - Pp. 187-196.

8. Nesterov, I. I. Genesis and formation of hydrocarbon deposits [Text] / I. I. Nesterov // *Geology of oil and gas*. - 2004. - № 2. - Pp. 38-47.

9. Kartsev, A. A., Vagin, S. B., Shugrin, V. P., Bragin, Yu. I. Oil and gas hydrogeology [Text] / A.A. Kartsev, S.B. Vagin, V.P. Shugrin, Yu.I. Bragin. - Moscow: State Unitary Enterprise Publishing House "Oil and Gas" of the Russian State University of Oil and Gas named after Gubkina, 2001. - 264 p.

10. Nikolaev, N. I. Newest tectonics and geodynamics of the lithosphere [Text] / N. I. Nikolaev. - Moscow: Nedra, 1988. - 491 p.

11. Osika, D. G., Cherkashin, V. I. On fundamental and applied aspects of studying the fluid regime of seismically active areas and their framing / D. G. Osika, V. I. Cherkashin [Text] // *Fundamental problems of oil and gas hydrogeology*. - Moscow: GEOS, 2005. - Pp. 520-522.

12. Petukhov, I. M., Batugina, I. M. Geodynamics of subsoil [Text] / I. M. Petukhov, I. M. Batugina. - Moscow: Nedra Communications LTD, 1999. - 256 p.

13. Sidorov, V. A., Atanasyan, S. A., Bagdasarova, M. V. Modern movements of the earth's crust and oil and gas potential (on the example of the Terek-Caspian foredeep) [Text] / V.A. Sidorov, S.A. Atanasyan, M.V. Bagdasarova and others - Moscow: Nauka, 1987 - 119 p.

14. Sterlenko, Yu. A., Mollaev, Z. Kh., Dotsenko, V. V. Geoidication analysis of the Terek-Caspian trough in connection with forecasting oil and gas-bearing objects / Yu. A. Sterlenko, Z. Kh. Mollaev, V. V. Dotsenko [Text] // *Geodynamic principles of forecasting oil and gas content of the subsoil: Abstracts of reports of the 1st All-Union Conference. Part 2*. - Moscow, 1988. - Pp. 253-254.

15. Shultz, S. S. Tectonics of the earth's crust (based on the analysis of recent movements) [Text] / S. S. Shultz. - Leningrad: Nedra, 1979. - 272 p.

ПЕРСПЕКТИВЫ НАРАЩИВАНИЯ РЕСУРСНОЙ БАЗЫ УВ СЫРЬЯ ЗА СЧЕТ ДО- РАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ПОИСКОВ СЛОЖНОЭКРАНИРОВАННЫХ ЗАЛЕЖЕЙ НЕФТИ И ГАЗА НА ТЕРРИТОРИИ ЧР

© Даукаев Арун Абалханович (а)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, зав. отделом ТЭК и РП, д.г.-м.н., daykaev@mail.ru, Грозный

Аннотация. Статья посвящена проблеме выявления сложноэкранированных ловушек нефти и газа и методологическим приемам доразведки месторождений на территории Чеченской Республики. Дана краткая характеристика основных нефтегазоносных комплексов отложений – верхнеюрского, мелового и средне-миоценового. Описаны различные приемы доразведки месторождений- углубление ранее пробуренных скважин, возвратные работы на выщезалегающие стратиграфические горизонты, детализационные сейсморазведочные работы по базисному горизонту. Оценены перспективы выявления сложноэкранированных ловушек в нижнемаикопских, верхнемеловых и верхнеюрских отложениях. В заключении даны рекомендации по проведению геолого-геофизических и буровых работ с целью наращивания ресурсной базы УВ-сырья.

Ключевые слова: нефть, газ, сложноэкранированные ловушки, нефтегазоносные комплексы, Чеченская Республика, доразведка месторождений, геологоразведочные работы.

Prospects for increasing the resource base of hydrocarbon raw materials through additional exploration of fields and searches for complexly screened oil and gas deposits in the Czech Republic

© Daukaev Arun Abalkhanovich (a)

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of RAS, head Department of Fuel and Energy Complex and RP, Doctor of Geological and Mineral Sciences, daykaev@mail.ru, Grozny

Annotation. The article is devoted to the problem of identifying complexly screened oil and gas traps and methodological techniques for additional exploration of fields in the territory of the Chechen Republic. A brief description of the main oil and gas bearing complexes of sediments - Upper Jurassic, Cretaceous and Middle Miocene - is given. Various methods of additional exploration of deposits are described - deepening previously drilled wells, return work to overlying stratigraphic horizons, detailed seismic surveys along the base horizon. The prospects for identifying complexly screened traps in the Lower Maikop, Upper Cretaceous and Upper Jurassic deposits are assessed. In conclusion, recommendations are given for carrying out geologi-

cal, geophysical and drilling work in order to increase the resource base of hydrocarbon raw materials.

Key words: oil, gas, complex-screened traps, oil and gas complexes, Chechen Republic, additional exploration of fields, geological exploration.

ВВЕДЕНИЕ

Территория Чеченской Республики относится к одному из старейших нефтегазодобывающих регионов России, где промышленная добыча нефти была начата еще в конце XIX в. В нефтегазоносном отношении территория представляет западную часть Терско-Каспийской нефтегазоносной области, в тектоническом плане приуроченная к одноименному прогибу. Мощность осадочного чехла, сложенного пермо-триасовым, юрско-меловым и кайнозойским комплексами отложений достигает здесь 10-12 км. Промышленная нефтегазоносность, установлена в стратиграфическом интервале разреза от верхнеюрского подсолевого до сарматского. За длительную историю нефтегазогеологического изучения территории здесь открыты более 150 залежей нефти и газа в пределах около 30 месторождений на глубинах от нескольких сотен метров до 6 км. На протяжении многих десятилетий основными нефтегазоносными комплексами являлись среднемиоценовый и меловой комплексы, с которыми связаны добыча нефти и газа на и основные перспективы наращивания ресурсной базы УВ сырья в исследуемом районе. В долгосрочном плане перспективы связывают и с верхнеюрским комплексом, нефтегазоносность которого доказана на ряде площадей. В настоящее время, когда практически исчерпан фонд структур простого строения с относительно крупными размерами возникает целесообразность выявления сложно-построенных ловушек на новых площадях и в пределах месторождений за счет проведения научно-исследовательских и геологоразведочных работ и доразведки месторождений.

МЕТОДОЛОГИЯ

Основные результаты исследований базируются на фактических геолого-геофизических материалах и данных бурения скважин, использовании многочисленных фондовых и опубликованных работ. Основными методами исследования являлись анализ, синтез и обобщение.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Краткая характеристика основных нефтегазоносных комплексов. Среднемиоценовый (караган-чокракский) нефтегазоносный комплекс представлен высокопродуктивными нефтегазонасыщенными гранулярными терригенными пластами-коллекторами, разделенными глинистыми пропластками, выполняющими роль флюидоупоров. К караган-чокракским песчаным пластам приурочены многочисленные залежи нефти, и реже, газовые залежи, расположенные в разновозрастных отложениях на более высоких гипсометрических отметках в сравнении с нефтяными.

Меловой комплекс подразделяется на два подкомплекса – верхнемеловой и нижнемеловой, различающиеся по типу коллекторов, степени продуктивности и объемам запасов УВ. Верхнемеловой подкомплекс характеризуется наличием карбонатных коллекторов трещинно-кавернозного типа, литологически представленных в основном известняками

верхнемелового возраста. Они перекрыты мощным слоем майкопских глин, играющих роль пород – покрывок. В верхнемеловых отложениях открыты высокопродуктивные однофазные залежи УВ (нефть) в основном массивно-пластового типа. Исключением является Бенойская нефтегазоконденсатная залежь в фораминиферо-верхнемеловых отложениях. Нижний литологически неоднородный подкомплекс характеризуется значительно меньшими объемами запасов УВ, сосредоточенными в порово-трещинных и кавернозно-трещинных коллекторах апта, баррема, валанжина и готерива. К песчаным пластам апта приурочены нефтяные залежи в пределах семи месторождений. Единичные газовые залежи установлены в песчаниках и известняках апта и валанжина, соответственно, на площадях Ханкальская и Старогрозненская. Дальнейшие геолого-разведочных работ на данный подкомплекс следует сосредоточить на прибортовых частях Терской и Сунженской антиклинальных зон.

Верхнеюрский нефтегазоперспективный комплекс представлен с межсолевыми и подсолевыми трещинными карбонатными коллекторами титона и оксфорда, перекрытыми сульфатно-галогенными образованиями титонского яруса верхней юры, служащими надежной покрывкой для залежей УВ. Промышленная газоносность подсолевого комплекса верхней юры установлена на Даттыхской площади (притоки газа из известняков оксфордского и известняков титонского ярусов, скв. 12, 15). На площадях Сюретской (скв. 3, берриас-титон), Первомайской (скв. 14, кимеридж) были получены непромышленные притоки нефти. Притоки нефти с газом получены на Харбижинской, Заманкульской, Карабулак-Ачалукской, Малгобек-Вознесенской площадях (титонский ярус). Перспективы открытия новых залежей УВ в верхнеюрском комплексе связаны с западной и центральной частями Терской и Сунженской антиклинорий и Черногогорской моноклинали.

Перспективы выявления сложно-экранированных нефтегазоносных геологических объектов. Углеводородные залежи в пределах многих месторождений (Малгобек-Вознесенское, Брагунское, Заманкульское, Минеральное, Октябрьское, Правобережное, Хаян-Кортовское, Эльдаровское, Ястребиное и др.) находятся в ловушках комбинированного типа с тектоническим, литологическим экранированием в терригенных пластах-коллекторах; массивного типа – в карбонатных коллекторах, приуроченных к зонам повышенной трещиноватости (зоны деструкции), в крыльевых и периклинальных частях складки.

Существуют различные классификации ловушек нефти и газа, в том числе классификация сложно-экранированных поисковых объектов (ловушек УВ), разработанная в Институте геологии и разработки горючих ископаемых (ИГиРГИ) В.Т. Хромовым [1]. В соответствии с данной классификацией в состав сложно-экранированных ловушек включен и структурно-дизъюнктивный тип ловушек нефти и газа. В пределах залежей выявлены дизъюнктивные нарушения типа сбросов и взбросов. Разрывными нарушениями осложнены и крыльевые части складок. Именно, с таким типом ловушек с трещинно-кавернозным коллектором, в основном, связаны залежи УВ в верхнемеловых отложениях рассматриваемого района. Как свидетельствуют некоторые результаты сейсмических исследований и комплексной переинтерпретации геолого-геофизических материалов последних десятилетий подобными ловушками связаны и дальнейшие перспективы открытия новых залежей нефти и газа [2,3]. Практический интерес в плане поисков сложно-экранированных ловушек представляют: зоны деструкции пород в разрезе верхнего мела

выделенных в пределах отдельных структур (Червленая и др.) по результатам детальных сейсморазведочных работ; малоамплитудные разрывные нарушения, структурные террасы, выступы и зона потери корреляции, отождествляемая с зоной разрушения пород (Шелковской участок). Проведение поисково-разведочных работ в достаточных объемах, в пределах ранее установленных локальных структур и месторождений, а также вновь выявленных объектов с учетом результатов комплексных исследований верхнемеловых отложений (описанных выше), позволит существенно увеличить ресурсную базу нефтегазовой отрасли ЧР.

По сейсмическим материалам и результатам параметрического и поисково-разведочного бурения (Бурунная 1, и др.) на северном борту ТКП фиксируется сокращение мощности верхнеюрских отложений вплоть до полного выклинивания стратиграфических горизонтов. Соответственно, здесь имеются благоприятные условия для формирования сложно-экранированных УВ-залежей.

Одним из перспективных участков для выявления залежей УВ, связанных со сложноэкранированными ловушками является зона сочленения Терско-Сунженской складчатой зоны с Дагестанского клином. На данном участке, приуроченного к узлам пересечения разноориентированных глубинных разломов (Терский, Аргунский, Аксайский, Гудермесско-Моздокский) в верхнемеловом комплексе развиты множество структур блок-антиклинального типа небольших размеров. В пределах отдельных структур открыты залежи нефти в верхнемеловых отложениях (Мескетинская, Аркабаш и др.).

В 1980-х гг. на основе геологической интерпретации материалов сейсморазведки МОГТ в Затеречной равнине было установлено, что отражающие поверхности, развитые в нижней части майкопской толщи, не везде согласно залегают с опорными отражающими горизонтами (N^2_1 и $P_{1+2} - K_2$) и имеют косослоистый характер. Эти поверхности несогласий и увязанные с ними отражающие границы на временных разрезах оконтурены в локальные объекты, именуемые в литературе как клиноформы [5]. На севере-востоке ЧР в Затеречной равнине выделено два таких объекта северо-западной ориентировки, со сложным извилистым характером и наличием заливообразных участков. Подобные ловушки были выявлены в палеоценовых отложениях на ряде площадей (Лабинская и др.) Восточно-Кубанской впадины Западного Предкавказья. Косослоистая зона, в виде субширотной полосы по данным бурения характеризуется «увеличенным содержанием песчано-алевролитовых пород» [6].

Доразведка месторождений нефти и газа. Предполагая в соответствии современными концепциями формирование скоплений УВ за счет вертикальной миграции флюидов из глубинных недр по разломам, можно прогнозировать нефтегазоносность практически всех слоев осадочного чехла вплоть доюрского основания, при наличии благоприятных структурно-тектонических, литолого-фациальных и других условий.

В этой связи в регионах с длительной историей разработки месторождений УВ, к которым относится и рассматриваемый район, важным резервом восполнения ресурсной базы является доразведка существующих залежей нефти и газа. Хотя прирост запасов в этом случае будет значительно уступать приросту за счет открытия новых месторождений путем проведения поисково-разведочных работ, преимуществом доразведки месторождений является краткосрочность и дешевизна процесса приращения запасов УВ. В практике нефтегазгеологическом освоении территорий существуют различные методи-

ческие приемы, к основным из которых относятся следующие: доразведка месторождений путем возвратных работ на выщезалегающие горизонты или углубления скважин ниже эксплуатационного базисного объекта; бурение новых эксплуатационных скважин на недостаточно разведанных участках разрабатываемой залежи УВ; доразведка месторождений путем отработки детализационных сейсмических профилей [7]. Эти и другие методические приемы применялись в целом ряде нефтегазоносных регионов России, в том числе на исследуемом.

При доразведке месторождений путем углубления скважин могут быть установлены новые залежи УВ, связанные со структурно-дизъюнктивными ловушками нефти и газа в нижнем верхнеюрском комплексе отложений, а при возвратных работах на выщезалегающие нижнемайкопские отложения – скопления УВ, связанные с ловушками в глинистых породах, где коллекторами могут быть разуплотненные листоватые аргиллитоподобные глины или песчано-алевролитовые пачки пород. В нижнемайкопских отложениях в Восточном Предкавказье установлены десятки залежей нефти и газа. В множестве скважин отмечались нефтепроявления в интервале соответствующем нижнему майкопу. Свежим примером является получение промышленных притоков нефти из двух коллекторских пластов миатлино-муцидакальской свиты нижнего майкопа при проведении возвратных работ в нескольких скважинах на Хаян-Кортовском месторождении в 2022 году [4].

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ и систематизация геолого-геофизических материалов и данных бурения свидетельствуют о перспективах обнаружений на рассматриваемой территории новых залежей нефти и газа, связанных с ловушками сложноэкранированного типа. Перспективные на нефть газ геологические объекты, связанные с выклиниванием стратиграфических комплексов, развитием повышенной трещиноватости горных пород прогнозируются в верхнеюрских, меловых и миоценовых отложениях. Основными задачами дальнейших исследований являются: изучение литофациальных особенностей верхнеюрских, меловых и миоценовых отложений в условиях благоприятных для формирования залежей литологического типа в пределах ТКП; выяснение важнейших тектонических особенностей слабоизученных геологически сложнопостроенных зон перспективных для выявления структурных и неантиклинальных ловушек нефти и газа; изучение геологического строения и оценка нефтегазоносности глубокопогруженных синклиналичных и при- бортовых зон (структуры-спутники в бортовых зонах Терской и Сунженской антиклинорий). Для решения перечисленных задач следует рекомендовать параметрическое бурение и региональные сейсмические работы. Местоположение параметрических скважин необходимо уточнить с учетом результатов последних сейсмических работ. На участке сочленения Терской антиклинальной зоны с Дагестанским клином необходимо провести комплексные исследования с целью выявления сложнопостроенных объектов в меловых отложениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ результатов ГРП, оценка перспектив нефтегазоносности мезокайнозойских отложений, обоснование наиболее эффективных и разработка новых направлений ПРП на территории МНХП ЧР. Отчет о научно-исследовательской работе [Текст] / П.Е.

Пчелинцев, Н.И. Кононов, А.А. Даукаев и др. - Грозный: СевКавНИПИнефть, 1993. - 106 с.

2. Даукаев А.А. Особенности геологического строения и закономерности распространения горючих и твердых полезных ископаемых в мезозойских отложениях ЧР [Текст] // «Актуальные проблемы развития современной науки»: Материалы Международной научной конференции, посвященной 30-летию Академии наук Чеченской Республики г. Грозный, 15-17 марта 2023 год. - Грозный: АН ЧР, 2023. - С. 584-588.

3. Даукаев А.А. Современное состояние сырьевой базы нефтегазодобывающей отрасли ЧР и главные направления дальнейших геологоразведочных работ на нефть и газ [Текст] // Сб. научных трудов КНИИ РАН. Вып. 1. - Нальчик: Эль-Фа, 2007. - С.146-151.

4. Даукаев А.А., Абубакарова Э.А., Гапураева Л.У., Кадыров Т.С., Согоипов И.А. История и современное состояние нефтегазогеологического освоения майкопского комплекса отложений на территории Чеченской Республики [Текст] // Вестник КНИИ РАН. Серия «Естественные и технические науки» 2 (13), 2023. – С. 79-84.

5. Изучение клиноформ майкопа в Восточном Предкавказье [Текст] / Кунин Н.Я. и др // Геология нефти и газа. № 10, 1987. - С.18 -24.

6. Мелик-Пашаева Н.В., Гарнецкая Л.М., Водопьянова В.И. Перспективы поисков неантиклинальных залежей нефти и газа в палеогеновых отложениях Предкавказья [Текст] // Методика поисков и разведки нефтегазоносных объектов нетрадиционного типа. - Москва: Наука, 1990. - С. 189-198.

7. Халимов Э.М., Гомзиков В.К., Степанов А.И., Ягодин В.В. Методические приемы доразведки разрабатываемых нефтяных месторождений [Текст] // Методика поисков и разведки нефтегазоносных объектов нетрадиционного типа. - Москва: Наука, 1990. - С. 16-23.

REFERENCES

1. Analysis of the results of geological exploration, assessment of the oil and gas potential of Meso-Cenozoic deposits, justification of the most effective and development of new areas of geological exploration in the territory of the Chechen Republic MNHP. Research report. Sev-KavNIPIneft. - Grozny, 1993. - 106 p.

2. Daukaev A.A. Features of the geological structure and patterns of distribution of combustible and solid minerals in Mesozoic deposits of the Chechen Republic // Materials of the International scientific conference “Actual problems of the development of modern science”, dedicated to the 30th anniversary of the Academy of Sciences of the Chechen Republic, Grozny, March 15-17, 2023 - Grozny: AN CR, 2023. - pp. 584-588.

3. Daukaev A.A. Current state of the raw material base of the oil and gas industry of the Chechen Republic and the main directions of further geological exploration work for oil and gas // Collection of articles. scientific works of KNII RAS. Vol. 1. - Nalchik: El-Fa, 2007. - P.146-151.

4. Daukaev A.A., Abubakarova E.A., Gapuraeva L.U., Kadyrov T.S., Sogoipov I.A. History and current state of oil and gas geological development of the Maikop complex of deposits on the territory of the Chechen Republic // Bulletin of the KNII RAS. Series “Natural and Technical Sciences” 2 (13), 2023. P. 79-84.

5. Study of Maikop clinoforms in the Eastern Ciscaucasia / Kunin N.Ya. and others // Geology of oil and gas. No. 10, 1987. - P. 18 – 24.

6. Melik-Pashaeva N.V., Garnetskaya L.M., Vodopyanova V.I. Prospects for searching for non-anticlinal oil and gas deposits in the Paleogene deposits of the Ciscaucasia // Methodology of searches and exploration of oil and gas-bearing objects of non-traditional type. - M.: Nauka, 1990. - pp. 189-198.

7. Khalimov E.M., Gomzikov V.K., Stepanov A.I., Yagodin V.V. Methodological methods for additional exploration of developed oil fields // Methodology of searches and exploration of oil and gas-bearing objects of unconventional type.- M.: Nauka, 1990. pp. - 16-23.

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

№ 1 (16) 2024

Верстка: Махаев М.

Дата размещения сетевого издания в сети Интернет на официальном сайте: 29.03.2024 г.