



18+

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

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

ВЕСТНИК КНИИ РАН

•2024•№3(18)•

№ 3 (18) 2024

ISSN 2949-6128

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»**

**22 десятилетие
науки
и технологий 31**

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, Academician of the Academy of Sciences of the Chechen Republic.

Deputy editor

Osmaev A.D., doctor of historical sciences, Deputy Director of the Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Corresponding Member of the Academy of Sciences of the Chechen Republic.

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

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.

Hasanov A.H., 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.

Hajiyeva G.A., doctor of philosophy in chemical sciences, chemical sciences, senior researcher at the laboratory "Antimicrobial reagents and biodamage research" 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.

Mammadbayli E.H., doctor of chemical sciences, professor, head of the laboratory "Antimicrobial reagents and biodamage research" 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

Мамедова Парвин Шамхал гызы, Бабаев Эльбей Расим оглу, Мехдиева Лала Ашраф гызы ПОЛИМЕРНЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА: ПОЛУЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	11
Джафарова Нахида Али гызы ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	27
Мамедов Джалал Ш. оглу, Султанова Джамиля Фахрад гызы СИНТЕЗ АМИДОВ И СОЛЕЙ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ	36
Султанова Джамиля Фахрад гызы ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ	46
Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу оглу, Гаджиева Гюльсум Энвер гызы, Аюбов Ильгар Гаджи оглу ПРИМЕНЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ	58

БИОЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ

1.5.15. Экология

Бисултанова Зарина Руслановна, Бисултанова Зура Исановна, Джамбетова Петимат Махмудовна ПАТОГЕННАЯ И УСЛОВНО-ПАТОГЕННАЯ МИКРОФЛОРА В ПОЧВАХ ЛЕСОВ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ, МЕСТАХ СБОРА ALLIUM URSINUM (L.)	74
М.А. Тайсумов, М.А.-М. Астамирова АНАЛИЗ ФЛОРЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗАКАЗНИКА «БРАГУНСКИЙ»	82

ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Альтемиров Магомед Алхазурович, Джамбулатов Роман Суламбекович ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ИЗОПРОПАНОЛ – ГЛИЦЕРИН – ВОДА	92
Андрюшин Константин Петрович, Шилкина Лидия Александровна, Нагаенко Александр Владимирович, Андрюшина Инна Николаевна, Хасбулатов Сидек Ваханвич, Резниченко Лариса Андреевна КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА	

И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК
Pb(Zl, Tl)O₃-CDNB₂O₆

102

НАУКИ О ЗЕМЛЕ

Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений

Даукаев Арун Абалханович, Доценко Валерий Владимирович,
Бачаева Тумиша Хамидовна

ОБОБЩЕННЫЕ МОДЕЛИ ГЛУБИННОГО

НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ

И ФЛЮИДОДИНАМИКИ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ

ВОСПОЛНЯЕМОСТИ ЗАПАСОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

НА ПРИМЕРЕ ТЕРСКО-СУНЖЕНСКОГО

НЕФТЕГАЗОНОСНОГО РАЙОНА

113

Джафаров Керим Исламович, Даукаев Арун Абалханович

НЕФТЯНОЙ ГАЗ И ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОВОГО БЕНЗИНА

В г. ГРОЗНЫЙ (К 100 ЛЕТИЮ ПЕРВОГО ГАЗОЛИНОВОГО ЗАВОДА)

122

CONTENTS

CHEMICAL SCIENCES

Mammadova Parvin Shamkhal, Babayev Elbey Rasim, Mekhdiyeva Lala Ashraf SHIFF BASES POLYMERS – RECEIVING AND APPLICATION FIELDS	11
Jafarova Nahida Ali OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF CHROMIUM CATALYSTS	27
Mammadov Jalal Sh., Sultanova Jamila Fakhrad SYNTHESIS OF AMIDES AND SALTS OF OXALIC ACID AND THEIR USE AS PLANT GROWTH REGULATORS	36
Sultanova Jamila Fakhrad INVESTIGATION OF BIOLOGICAL ACTIVITY PROPERTIES OF OXALIC ACID AND ITS DERIVATIVES	46
Mammadbayli Eldar Huseynqulu, Hajiyeva Gulsum Anvar, Ayyubov Ilgar Haji APPLICATION OF CHIRAL COMPLEXES OF ALUMINUM IN ASYMMETRIC SYNTHESIS	58

BIOLOGICAL SCIENCES

Dzhambetova Petimat Makhmudovna, Bisultanova Zura Isanovna, Bisultanova Zarina Ruslanovna PREVALENCE OF PATHOGENIC AND OPPORTUNISTIC MICROFLORA IN FOREST SOILS OF THE CHECHEN REPUBLIC	74
M.A. Taisumov, M.A.-M. Astamirova ANALYSIS OF THE FLORA OF THE BIOLOGICAL RESERVE "BRAGUNSKY"	82

PHYSICAL AND MATHEMATICAL SCIENCES

Altemirov Magomed Alkhazurovich, Dzhambulatov Roman Sulambekovich STUDIES OF SURFACE PROPERTIES OF ISOPROPANOL-GLYCEROL-WATER SYSTEMS	92
Andryushin Konstantin Petrovich, Shilkina Lidiya Aleksandrovna, Nagaenko Alexander Vladimirovich, Nikolaevna Inna Andryushina, Khasbulatov Sidek Vakhanvich, Reznichenko Larisa Andreevna CRYSTAL STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF $PB(ZI, TI)O_3$ - $CDNB_2O_6$ CERAMICS	102

EARTH SCIENCES

Daukaev Arun Abalkhanovich, Dotsenko Valery Vladimirovich, Bachaeva Tumisha Khamidovna GENERALIZED MODELS OF DEEP OIL AND GAS FORMATION AND FLUID DYNAMICS IN CONNECTION WITH THE PROBLEM OF REPLENISHMENT OF DEPOSIT RESERVES USING THE EXAMPLE OF THE TERSKO-SUNZHENSKY OIL AND GAS REGION	113
Dzhafarov Kerim Islamovich, Daukaev Arun Abalkhanovich OIL GAS AND NATURAL GASOLINE PRODUCTION IN GROZNY (100TH ANNIVERSARY OF THE FIRST GASOLINE PLANT)	122

УДК 547.541.2

DOI: 10.69537/VKNPIRAN.2024.18.3.001

ПОЛИМЕРНЫЕ ОСНОВАНИЯ ШИФФА: ПОЛУЧЕНИЕ И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

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

- (а) Институт Химии Присадок Министерства Науки и Образования, доктор химических наук, профессор, зав. лаборатории «Смазочно-охлаждающие жидкости»,
parvin_mammadova@mail.ru, Баку
- (b) Институт Химии Присадок Министерства Науки и Образования, кандидат химических наук, доцент, вед.н.с. лаборатории «Защитные органические материалы»,
elbeibabaev@yahoo.de, Баку
- (с) Институт Химии Присадок Министерства Науки и Образования, докторант лаборатории «Смазочно-охлаждающие жидкости», lala-mekhdiyeva@mail.ru, Баку

Аннотация. Полимеры на основе азометинов (оснований Шиффа) обладают весьма широким спектром практического применения и находят разнообразное использование в тех или иных сферах производства. В первую очередь, следует отметить их жидкокристаллические, оптические и электропроводящие свойства. Наличие этих свойств полиоснований Шиффа создает предпосылки для их использования в полупроводниковой и оптической промышленности. В то же время имеются сообщения о применении полиазометинов в фармацевтической химии в процессе создания ряда лекарственных препаратов. В представленной работе нами рассмотрены основные методы синтеза наиболее важных полимеров на основе азометинов, показаны важнейшие области их практического применения, а также отмечены результаты собственных исследований авторов.

Ключевые слова: основания Шиффа, азометины, полимеры, иминная группа, степень дисперсности, поликонденсация.

SHIFF BASES POLYMERS – RECEIVING AND APPLICATION FIELDS

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

- (a) Institute of Chemistry of Additives of Ministry of Science and Education, doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory «Cutting fluids »,
parvin_mammadova@mail.ru, Baku
- (b) Institute of Chemistry of Additives of Ministry of Science and Education, candidate of chemical sciences, docent, leading researcher of laboratory «Protective organic materials»,
elbeibabaev@yahoo.de, Baku
- (c) Institute of Chemistry of Additives of Ministry of Science and Education, doctoral student of laboratory «Cutting fluids», lala-mekhdiyeva@mail.ru, Baku

Abstract. Polymers based on azomethines (Schiff bases) have a very wide range of practical applications and find a variety of uses in various areas of production. First of all, their liquid crystalline, optical and electrically conductive properties should be noted. The presence of these properties of Schiff polybases creates the prerequisites for their use in the semiconductor and optical industries. At the same time, there are reports of the use of polyazomethines in pharmaceutical chemistry in the process of creating a number of drugs. In the presented work, we reviewed the main methods for the synthesis of the most important polymers based on azomethines, showed the most important areas of their practical application, and also noted the results of the authors' own research.

Key words: Schiff bases, azomethines, polymers, imine group, degree of dispersity, polycondensation.

Полимеры на основе оснований Шиффа главным образом получают поликонденсацией диаминов с диальдегидами. Однако поликонденсация азометиновых мономеров может протекать и по другим функциональным группам. В ходе поликонденсации нелинейных азометинов, а также оснований Шиффа с длинными алифатическими фрагментами могут образовываться как линейные полимеры, так и циклические олигомеры. Кроме того, полиоснований Шиффа могут быть получены поликонденсацией мономеров, в составе которых уже имеется азометиновая группа $-C=N-$. Следует отметить, что полимеры на основе азометинов обладают рядом ценных свойств, таких как термостойкость, жидкокристалличность, тенденция к образованию волокон, оптически и люминесцентные свойства, способность к образованию хелатов и электропроводность. В связи с большим практическим интересом к этому классу соединений необходима разработка новых эффективных методов синтеза полиазометинов, а также дальнейшее определение новых областей их практического применения. В этой работе нами рассмотрены основные методы синтеза и области применения наиболее важных полиоснований Шиффа, а также показаны результаты собственных исследований.

Так, в работе [1] основание Шиффа было синтезировано реакцией 4-карбоксобензальдегида и 4-амино-3-метила. Затем полученное основание Шиффа воздействовали ароматическими и алифатическими дигалогенными соединениями в среде аргона и получали полимеры, содержащие как сложноэфирные, так и эфирные группы. Для структурного анализа синтезированных веществ были использованы методы ИК-Фурье и ЯМР-анализа, для измерения - методы ТГ-ДТА и ДСК. Кроме того, были проведены электрохимические измерения и измерения электропроводности. Авторы отмечают, что ароматические иминные полимеры обладают высокой термостойкостью, низкой запрещенной зоной и полупроводниковыми свойствами. В этом исследовании ожидается, что синтезированные новые виды полимеров будут обладать высокой термостойкостью с эластичными алифатическими и сопряженными ароматическими группами. Также планируется изучить влияние присутствия эфирных связей и сложноэфирных групп в основной цепи полимеров на некоторые физические и термические свойства.

В работе [2] сообщается о синтезе и характеристике новых перфторированных органических полимеров с линкерами на основе азометина с использованием нуклеофильного ароматического замещения. Полимеры синтезированы путем внедрения декафтордифенильных и гексафторбензольных линкеров с дифенолами в основную среду. Варьирование линкеров позволило синтезировать полимеры с различным содержанием фтора и азота.

Полимеры с высоким содержанием фтора были слабо растворимы в ТГФ и имели молекулярную массу от 4886 до 11 948 г/моль. Все полимеры обладают термической стабильностью в диапазоне 350–500 °С, что можно объяснить их структурной геометрией, содержанием элементов, разветвлением и сшивкой. Например, сшитые полимеры с высоким содержанием азота DAB-Z-1h и DAB-Z-1O более стабильны, чем полимеры на основе азометина. Сшивку характеризовали измерениями пористости. Полимер на основе азометина показал самую высокую площадь поверхности 770 м²/г с объемом пор 0,35 см³/г, тогда как полимер на основе азометина с открытой цепью показал самую низкую площадь поверхности 285 м²/г с объемом пор 0,0872 см³/г. Пористые структуры с различной гидрофобностью исследованы в качестве адсорбентов для разделения водно-бензольных и водно-фенольных смесей и селективного связывания газов метана и углекислого газа из воздуха. Для разделения бензола пригодны наиболее гидрофобные полимеры, содержащие декафтордифенильный линкер, а лучшие значения поглощения метана составляют 6,14 и 3,46 мг/г для DAB-Z-1O и DAB-A-1O соответственно. С другой стороны, DAB-Z-1h с самой высокой площадью поверхности и богатым содержанием азота зарегистрировал самое высокое поглощение CO₂ при 298 К (17,25 мг/г).

Изучены полиазометины, включающие фосфатную и силиановую группы [3]. На первом этапе в результате реакции конденсации диамина и альдегида были синтезированы два мономера основания Шиффа — СБ с двумя гидроксильными функциональными группами. Затем основания Шиффа полимеризовали путем отщепления HCl между гидроксильными группами СБ и хлором фенилдихлорфосфата (P) или дихлордиэтилсилана (Si) с получением по два разных полиазометина для каждого образца. ИК-Фурье, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР и термический анализ использовали для характеристики синтезированных СБ, P-полиазометинов и Si-полиазометинов. Значения оптической запрещенной зоны (E_g) синтезированных P-полиазометинов и Si-полиазометинов рассчитывали с помощью УФ-Вид спектрофотометра. В эту работу также входило изучение влияния растворителей на абсорбцию P-полиазометинов и Si-полиазометинов. Низкая ширина запрещенной зоны синтезированных полиазометинов может быть оценена как полупроводниковый материал для производства электронных и оптоэлектронных материалов. Измерения фотолюминесценции (ФЛ) показали, что Psingle BondP1 дает зеленовато-желтое цветовое излучение при возбуждении синим светом с длиной волны 480 нм с квантовым выходом 16,2%, хотя ответ Single BondP1 обладает свойством излучать белый свет. Кроме того, Psingle BondP2 обладал свойством многоцветного излучения, а Single BondP2 обладал свойством излучать белый свет. Никаких явных изменений флуоресценции не наблюдалось в течение 3600 с в тех же условиях, что свидетельствует о стабильности ФЛ-излучения Psingle BondP1, Single BondP1, Psingle BondP2 и Single BondP2 в зависимости от длины волны возбуждающего света. Термические свойства синтезированных полиазометинов показали, что они являются термостабильными материалами до 300 °С. Остаточное содержание P-полиазометинов и Si-полиазометинов наблюдалось в пределах от 39,8% до 64,7% при 1000 °С.

Низкотемпературной конденсацией *m*-фенилендиамина и различных ароматических альдегидов (бензальдегида, *m*-, *o*-нитробензальдегида, *n*-диэтиламинобензальдегида, *o*-, *n*-гидроксибензальдегида и 4-гидрокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензальдегида) в среде этилового спирта синтезированы новые азометиновые соединения [4]. С помощью спектральных методов и элементного анализа подтверждено строение полученных азометино-

вых соединений. Установлено, что облучение азометиновых соединений УФ-светом с длиной волны 300-330 нм приводит к их эмиссии. Люминесцентные свойства полученных соединений обусловлены наличием в структуре молекулы хромофорных азометиновых групп. В частности, π -электроны азометиновых связей могут подвергаться облучению на разные энергетические уровни, сопровождающемуся флуоресценцией. Показано, что синтезированные азометиновые соединения способны к окислительной полимеризации. На основе азометиновых соединений в растворе соляной кислоты синтезированы полимеры с сопряженными связями, обладающие низкомолекулярными характеристиками. Показано, что окислительная полимеризация азометинов протекает через медленную (одноэлектронный перенос) и быструю (рекомбинация катион-радикалов) стадии.

Реакцией поликонденсации в растворе терефталальдегида и/или изофталальдегида с 3,4'-диаминодифениловым эфиром синтезированы новые ароматические поли (азометиновые эфиры) (ПАМЕ) с различным соотношением *мета*- и *пара*-фениленовых связей в основных цепях [5]. Молекулярные структуры, термостабильность, термомеханические и оптические свойства синтезированных гомополимеров и сополимеров ПАМЕ были исследованы методами ИК-Фурье, ТГА, ДМА и УФ-видимой/флуоресцентной спектроскопии соответственно. Синтезированные ПАМЕ характеризуются термической стабильностью до ~ 400 °С в атмосфере азота или воздуха и имеют высокое содержание остатков угля, превышающее 55 %, при 800 °С в условиях азота. Данные ДМА показали, что температуры стеклования ПАМЕ находятся в диапазоне 150–200 °С в зависимости от относительно содержания *мета*- и *пара*-фениленовых связей. Максимальная длина волны поглощения прозрачных пленок ПАМЕ желтоватого цвета обнаружена при 410 ± 10 нм. Кроме того, все пленки ПАМЕ имели широкую полосу видимого излучения при 500–800 нм и две полосы инфракрасного излучения при 800–1400 нм. Таким образом, синтезированные ПАМЕ с высокой термической стабильностью и термомеханическими характеристиками могут быть использованы в качестве функциональных полимерных материалов для технических волокон, оптоэлектронных пленок и предшественников углеродных волокон.

В работе [6] рассмотрены методы синтеза, строение, свойства и области применения полимеров, сочетающих азо- и азометиновые группы. Предложена классификация азоазометинсодержащих полимеров по способам включения хромофорных групп в основную и боковые цепи полимеров и образования сетчатых структур. Обсуждены особенности азо-азометинсодержащих полимеров, связанные с сочетанием в их составе этих хромофорных групп.

Ароматические бис-альдегиды использованы в качестве строительных блоков при синтезе полиазометинов и изучены их физико-химические свойства [7]. Было синтезировано шесть диальдегидов реакцией этерификации ароматических диолов с 4-фторбензальдегидом, а затем полимеризовано с 1,4-фенилендиамином и 4,4'-оксидианилином. Химическая структура бис-альдегидов была выяснена с помощью FTIR, ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР спектроскопических исследований, элементного анализа и монокристалла, тогда как полимеры были изучены с помощью FTIR и ЯМР спектроскопии. Их физико-химические свойства исследовали методами характеристической вязкости, органорастворимости, дифференциальной сканирующей калориметрии, порошковой рентгеновской дифракции, термогравиметрического анализа, сольватохромии и фотолюминесценции. Авторы сообщают об электропроводности каждого полимера, измеренной методом четырех зондов. Результаты показывают, что электропроводность полимеров находится в

диапазоне 0,019–0,051 м/См.

Синтезированы и исследованы два новых растворимых π -сопряженных полимера на основе карбазола: P1 — аналог поли(*n*-фениленвинилена) и P2 — полимер полиазометинового типа [8]. Макромолекулярные структуры P1 и P2 подтверждены методами ядерного магнитного резонанса и инфракрасной спектроскопии. Влияние линкеров винилена (в P1) и азометина (в P2) исследовано на основе изучения термических, оптических и электрических свойств двух макромолекул. Дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ показали, что оба полимера являются аморфными, и лучшая термическая стабильность наблюдалась в случае азометинсодержащего полимера. Фотофизическое поведение этих сопряженных систем исследовано методами УФ-видимой абсорбционной и фотолюминесцентной спектроскопии. Для изучения электрических свойств этих полимерных материалов были разработаны однослойные диоды Шоттки и органические полевые транзисторы (ОПТ) с использованием P1 и P2 в качестве активных слоев. P1 представляет собой полупроводниковый и флуоресцентный полимер с желтовато-зеленым излучением и подвижностью носителей заряда $5,1 \cdot 10^{-6}$ м²/В·с, что делает его хорошим кандидатом для применения в органических светоизлучающих устройствах (OLED). Однако полиазометин P2 в нейтральном состоянии не представляет особого интереса по сравнению с производным поливинилена из-за его очень низкой способности переноса заряда и незначительной интенсивности флуоресценции. В этом исследовании авторы показывают, что электрические и оптические свойства полиазометина P2 могут быть значительно улучшены за счет протонирования азотом азометиновых линкеров. Действительно, при воздействии паров трифторуксусной кислоты (ТФУ) наблюдалась испускаемая флуоресценция, которая является линейной функцией количества ТФУ, добавленной к раствору P2, и была достигнута подвижность носителей заряда $7 \cdot 10^{-5}$ м²/В·с. Это открывает путь для этих азометинсодержащих полимеров на основе карбазола к перспективному применению в электрических и флуоресцентных датчиках включения.

Поликонденсацией 2,5"-диформил-3',4'-дибутил-2,2':5',2"-тертиофена с 1,4-фенилендиамином в этано-термических условиях было получено новое сопряженное ароматическое производное поли(азометина) - поли(3',4'-дибутил- α -тертиофен-азометин-1,4-фенилен-азометин) (ПБТФИ) [9]. Красный поликристаллический ПБТФИ был охарактеризован методами рентгеновской дифракции, ЯМР, FTIR, УФ-видимого-ближнего ИК-диапазона, фотолюминесценции и ЭПР-спектроскопии. Этот полимер частично растворим в тетрагидрофуране, образуя раствор оранжевого цвета с максимумом поглощения (λ_{\max}) 457 нм. В твердом состоянии ПБТФИ имеет ширину запрещенной зоны 2,06 эВ, что является одним из самых низких показателей среди полиазометинов, и очень чувствителен к сильноокислой среде. Протонирование дает синий полимер с оптической шириной запрещенной зоны 1,61 эВ. Полимер полностью растворим в концентрированной серной кислоте и нитрометане, содержащих кислоты Льюиса (например, AlCl₃), давая растворы синего цвета с λ_{\max} 656 и 638 нм соответственно. ПБТФИ, легированный йодом, демонстрирует низкую электропроводность порядка 10^{-7} - 10^{-8} См/см. Свойства ПБТФИ сравниваются с другими, ранее охарактеризованными, родственными полимерами.

Сообщается [10] 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 инфракрасной и ЯМР ^1H и ^{13}C 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.

Показано [11], что каротиноиды представляют собой класс конъюгированных молекул биологического происхождения, которые имеют сходство с субструктурой полиацетиленов, хорошо известного проводящего, но нерастворимого полимера. Растворимость является важным физическим параметром для обработки материалов с использованием различных методов. Чтобы придать растворимость полимерам, в конструкцию молекул часто включают алкильные боковые цепи. Хотя эти стратегии проектирования хорошо изучены в конъюгированных системах, они не были реализованы с использованием каротиноидов в качестве строительного блока полимеров. В этой работе авторы показывают серию полимеров на основе каротиноидов с различной длиной боковой цепи для настройки растворимости. Используя мономеры на основе каротиноидов и *n*-фенилендиамина, методом поликонденсации имина были синтезированы разлагаемые и биологические поли(азометины). Максимальные растворимости, соответствующие различной длине алкильной цепи, были количественно определены с помощью спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях. Поскольку каротиноиды имеют биологическую основу с известными продуктами разложения, эффект разложения, вызванного кислотой и искусственным солнечным светом, систематически исследовался с использованием УФ-видимой спектроскопии, ^1H -спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной (ИК) спектроскопии, гель-проникающей хроматографии (ГПХ), и масс-спектропия высокого разрешения (HRMS). Было обнаружено, что предложенная полимерная система имеет два режима деградации по требованию: кислотный гидролиз ускоряет скорость деградации полимера, а искусственный солнечный свет генерирует допол-

нительные продукты деградации. В этой работе каротиноидные мономеры рассматриваются как жизнеспособные кандидаты при разработке биоосновных, разлагаемых и конъюгированных полимеров.

Три конъюгированных поли(азометина) на основе трифениламина были получены с помощью реакции поликонденсации с использованием дешевых и легкодоступных исходных материалов, и результаты были сопоставлены с гРЗНТ [12]. Три функционализированных диаминотрифениламина (ТРА(X), X = -H, -OMe, -CN) были полимеризованы простым одностадийным процессом с 2,3-дигидроотиено[3,4-b][1,4]диоксином-5,7-дикарбальдегид (ThOx), единственным побочным продуктом которого является вода. Полученные полимеры (ТРА(X)ThOx, X = -H, -OMe, -CN) охарактеризованы методами ГПХ, ИК и ЯМР и демонстрируют хорошую термическую стабильность. Оптоэлектронные свойства можно настроить, изменив функционализацию (X = -H, -OMe, -CN) трифениламинового фрагмента. Фотоэлектрические устройства на основе ТРА(X)ThOx/PCBM (1:2) показали КПД преобразования энергии в диапазоне 0,02–0,04%. Измерения TRMC показали, что присутствие PCBM в качестве акцептора электронов способствует образованию свободных подвижных зарядов после возбуждения полимера. Низкая эффективность устройства объясняется низкой подвижностью дырок полимера в сочетании с плохой морфологией активного слоя.

Путем поликонденсации диальдегида (мономера) с алифатическими и ароматическими диаминами были синтезированы пять новых линейных полимеров оснований Шиффа, имеющих азометиновую структуру, эфирные связи и удлиненные алифатические цепи с гибкими спейсерами [13]. Выходы мономеров и полимеров находились в пределах 75-92%. Полимеры с гибкими прокладками из *n*-гексана при нагревании в некоторой степени растворялись в ацетоне, хлороформе, ТГФ, ДМФ и ДМСО. Мономер и полимеры были охарактеризованы с помощью температуры плавления, элементного микроанализа, ИК-Фурье, ЯМР, УФ-Вид спектроскопии, термогравиметрии (ТГ), дифференциального термического анализа (ДТА), флуоресцентной эмиссии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), вязкости. и измерения термодинамических параметров их разбавленных растворов. Исследования подтвердили образование мономеров и полимеров, и на основе этих исследований была установлена их структура. Синтезированные полимеры были протестированы на их антибактериальную и противогрибковую активность.

В работе [14] новый лестничный полимер, поли(азометиновый эфир), был получен посредством поликонденсации в растворе между терефталевой кислотой и новым мономером. Терефталевую кислоту регенерировали из отходов ПЭТ-бутылок методом омыления, а *n*-фенилендиамин получали методом перегруппировки Гофмана. Новый мономер - N,N'-бис(2,5-дигидроксibenзилиден)-1,4-диаминобензол был получен реакцией 2,5-дигидроксibenзадегида с *n*-фенилендиамином в соотношении 2:1. соответственно. Впервые метод поликонденсации в растворе был использован для синтеза лестничного полимера, который обычно получают с помощью реакции циклоприсоединения Дильса-Альдера. Синтезированный лестничный полимер был охарактеризован методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR), спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР), спектроскопии ядерного магнитного резонанса углерода (¹³C ЯМР), элементного анализа (CHN), рентгеновской дифракции (XRD), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА). Результаты показали, что лестничный полимер обладает очень регулярным лест-

ничным каркасом и что большинство сложноэфирных групп приняли участие в реакции параллельной полимеризации.

Органические диоды были получены с использованием полимера на основе производного тиофена и азометинов фурана, синтезированного электрохимическим способом в неводных средах [15]. Полимеры наносились на стеклянные подложки, покрытые оксидом индия и олова. Полученные пленки были физико-химически охарактеризованы методами электронно-зондового микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Вольт-амперные характеристики показывают напряжение включения примерно 2,5-3,5 В в зависимости от природы гетероцикла. Кривая электролюминесценции-напряжения (ЭЛВ) имеет аналогичную форму, но со сдвигом на 1-2 В в сторону более высокого напряжения. Механизм инжекции заряда связан с туннельным эффектом Фаулера-Нордгейма.

Мономер основания Шиффа синтезирован реакцией конденсации салицилового альдегида и этилендиамина [16]. Базовый полимер основания Шиффа с двойной азометиновой группой был получен реакцией окислительной поликонденсации (ОП) мономера в водно-щелочной среде с NaOCl в качестве окислителя при 90°C. Мономер и полимер были охарактеризованы с помощью спектроскопических исследований УФ-Вид, FT-IR, ¹H- и ¹³C-ЯМР, которые показали, что полимер, синтезированный ОП, состоит из оксифениленовых (55%) и фениленовых (45%) звеньев. Полимер растворялся в щелочном водном растворе, ТГФ, ДМФ и ДМСО. Термические свойства мономера и полимера оценивали методами дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрического (ТГ) анализа. По данным ТГ, температуры потери массы полимера на 5% и 50% составляли 200°C и 800°C соответственно.

Сообщается [17] о трех эффективных синтетических подходах к созданию новых полимеров на основе азометин- и терпиридин-содержащих 2,5-дигидропирроло[3,4-с]пиррол-1,4-диона (дикетопирролопиррол, ДПП). Первый подход предполагает синтез, катализируемый Pd, посредством двух- или трехкомпонентной реакции кросс-сочетания Сузуки или Стилле в растворе. Второй подход включает катализируемую Pd реакцию кросс-сочетания Сузуки в условиях шаровой мельницы. И, наконец, третий подход предполагает реакцию конденсации без Pd в условиях шаровой мельницы. Вновь полученные полимеры имели поглощение около 700 нм и излучение около 900 нм, поэтому эти полимеры считаются БИК-флуорофорами.

В работе [18] синтез трех новых мономеров на основе π-сопряженного основания Шиффа, содержащего синрингальдегидное звено, был осуществлен методом поликонденсации, что подтверждено методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Другие характеристики, то есть оптические свойства (флуоресценция и УФ-Вид), термические (ТГ-ДТА), электрохимические, морфологические характеристики, выполняются для изучения потенциала применения синтезированных полимерных материалов в органической электронике и гальванике. Полученные полимеры были термически стабильны до 270 °С, что подтверждается анализом ТГА. Электрохимические данные показывают, что полимеры обладают низкой шириной запрещенной зоны. Исследования электропроводности показывают, что проводимость полимеров находится в пределах $\sim 10^{-5}$ См/см при обычной температуре. Диэлектрические исследования подтверждают, что емкость полимеров составляла 0,1–2,8 мкФ, диэлектрическая проницаемость ~ 106 Ф/м и D-фактор > 11 .

Реакцией поликонденсации в растворе мономера 1-(*m*-формилфенил)-1'-(5-формил-2-метоксифенил)-ферроцена синтезирована новая интересная категория более термоста-

бильных полиазометиннов, содержащих ферроцен в основной цепи полимеров с различными алифатическими и ароматическими диаминами [19]. Модельное соединение синтезировано из диальдегидного мономера с анилином и охарактеризовано элементным и спектральными анализами. Полученные желаемые полимеры были охарактеризованы с помощью элементного и спектрального анализов, а также измерения растворимости с использованием различных растворителей. Термические свойства этих полимеров оценивали методами термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Окислительно-восстановительное поведение было изучено для полимеров ферроцена по сравнению как с исходным мономером ферроцена, так и с модельным соединением с помощью циклической вольтамперометрии (ЦВ).

Фенольный полимер на основе азометина - поли-2-[[6-аминопиридин-2-ил)имино]метил}фенол (РАРІМР) синтезирован путем сочетания реакции конденсации и окислительной полимеризации [20,21]. Полимер, выделенный из водного раствора, охарактеризовали методами УФ-ВИД, ИК-Фурье, ЯМР и ТГ, SEC анализа. Согласно хроматограммам SEC, значения среднечисловой молекулярной массы (M_n), средневесовой молекулярной массы (M_w) и индекса полидисперсности (PD_I) РАРІМР составили 33 550, 78 900 г/моль и 2,352 соответственно. Кроме того, оптические запрещенные зоны (E_g) АРІМР и РАРІМР рассчитаны на основе измерений циклической вольтамперометрии (CV). Кроме того, электропроводность каждого компонента измерялась с помощью четырехточечного зонда. ТГ-анализ показал, что РАРІМР стабилен до 300 °С. Кинетику термического разложения РАРІМР исследовали методом термогравиметрического анализа в динамической атмосфере азота при четырех различных скоростях нагрева: 5, 10, 15 и 20 °С/мин. Кажущаяся энергия активации термического разложения РАРІМР, полученная методами Танга, Флинна-Уолла-Одзавы (FWO), Киссенджера-Акахиры-Суносе (KAS) и Коутса-Редферна (CR), составила 96,97, 105,33, 97,28 и 88,60 кДж/моль соответственно; функция механизма и предэкспоненциальный множитель определялись методом мастер-графиков. Наиболее вероятным процессом разложения был тип замедления D_n с точки зрения результатов Коутса-Редферна и основных графиков.

Методом поликонденсации в расплаве и растворе шести различных диаминов с 4,4'-[1,4-фениленбис(окси)]бисбензальдегидом синтезированы шесть новых полиэфиразо-метиннов [22]. Полимеры, синтезированные растворным методом, имеют цвет от желтого до белого и имеют собственную вязкость до 0,59 дл/г в концентрированной H_2SO_4 . Полимеры, полученные конденсацией расплава, обладают более высокой вязкостью. Большинство из полученных полиазометиннов нерастворимы в обычных органических растворителях. Полимеры охарактеризованы методами ИК, рентгеноструктурного, элементного анализа и ДСК. Термическую стабильность полимеров оценивали методами ТГА и ИГА. Полимеры обладают высокой термической и термоокислительной стабильностью и не проявляют заметного разложения до 420 °С как на воздухе, так и в атмосфере азота. Показано, что отверждение полиазометиннов происходит за счет раскрытия связей $-C=N-$ при более высокой температуре. Электропроводность исходного полимера и полимера, допированного йодом, достигала 10^{-11} - 10^{-16} и 10^{-6} - 10^{-8} См/см соответственно при 30 °С. Электронные спектры недопированных полимеров свидетельствуют о большом батохромном сдвиге полосы поглощения $\bar{\lambda} - \bar{\lambda}^*$ (376 нм) за счет связей $-C=N-$ модельного соединения. Это можно объяснить значительной делокализацией электронов вдоль полимерной цепи.

Для разработки инновационных мезопористых сшитых поли(азометинсульфонов)

для применения в окружающей среде применяется простой метод конденсации с основанием Шиффа, основанный на барбитуровой кислоте ВА или конденсированной терефталдегидной барбитуровой кислоте ТВА в их структурах в качестве мономерных звеньев [23]. Различные методологии анализа и измерения вязкости идентифицируют их как обладающие более высокой термостабильностью и аморфной структурой. Наблюдаются фотофизические особенности феномена реакции на несколько стимулов MSR: излучение белого света при более высоких концентрациях и излучение синего света при более низких концентрациях. Их эмиссионные характеристики делают их отличным датчиком ионов металлов благодаря разнообразным методам переноса заряда. Они могут иметь более высокую эффективность ингибирования и использоваться как в качестве ингибиторов коррозии смешанного типа, так и в качестве активных ингибиторов коррозии в зависимости от их флуоресцентного излучения с металлами, демонстрируя свою способность связываться с различными металлами. Исследована адсорбция двух различных молекул красителя, катионного метиленового синего МВ и анионного SY закрасного желтого, на мезопористых структурах полимеров, что выявило их селективность в отношении адсорбции красителя МВ. Квантовые исследования подтверждают эти удивительные открытия, демонстрируя структуру мономерного звена, напоминающую крабовую, у сильно сшитого полимера.

В работе [24] свойства электронных переходов и структурный анализ металлокомплексов ($Ni(II)$, $Co(II)$, $Cu(II)$ и $Mn(II)$) трёх различных полиазотменовых лигандов были выполнены с помощью РФА и рентгеновского анализа соответственно. Структурный анализ полимеров и их комплексов был проведен методом XRD, и было обнаружено, что некоторые из полимеров имеют гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру. Кроме того, значения существующих коэффициентов интенсивности рентгеновского излучения K значительно превышают значения, указанные в литературе.

Три новых олигомерных основания Шиффа на основе трифениламина (polySB1, полиSB2 и полиSB3), содержащие тетрафенилсилановое ядро (TPS-ядро) в основной цепи, получены из диаминов на основе TPS-ядра и бис(4-формилфенил)фениламина методом высокотемпературной поликонденсации [25]. Эти новые олигомеры были структурно охарактеризованы с помощью ИК-Фурье, ЯМР и элементного анализа. Все полиSB хорошо растворялись в обычных органических растворителях, таких как хлороформ, тетрагидрофуран и хлорбензол. Образцы показали умеренную среднемолекулярную массу (M_w) и высокую термическую стабильность выше $410\text{ }^\circ\text{C}$. Аналогично, полиSB показали поглощение около 400 нм в УФ-видимом диапазоне и фотолюминесценцию. Уровни ВЗМО и значения запрещенной зоны были обнаружены в диапазонах от $-6,06$ до $-6,18\text{ эВ}$ и $2,65$ – $2,72\text{ эВ}$ соответственно. Наименьшее значение ширины запрещенной зоны наблюдалось у полиSB2, что можно объяснить более эффективным π -сопряжением поперек основной цепи. Полученные результаты позволяют предположить, что кремнийсодержащие полиSB являются перспективными широкозонными полупроводниковыми материалами для оптоэлектронных приложений.

Резюмируя представленные результаты исследований можно сделать вывод о том, что полимеры на основе азометинов являются пристальными объектами исследований органической и полимерной химии. Разработка новых эффективных методов синтеза этих соединений, а также определение новых областей их практического использования создают широкие предпосылки для проведения систематических исследований в этой области

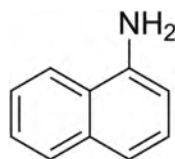
химии.

В наших исследованиях [26-30] 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. Dilek, S. Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups / S. Didek, I. Kaya // Journal of Saudi Chemical Society. - 2017. - Vol. 21. - N 5. - Pp. 505 <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.006>
2. Altrawneh, S. Synthesis, Characterization, and Environmental Applications of Novel Per-Fluorinated Organic Polymers with Azo- and Azomethine-Based Linkers via Nucleophilic Aromatic Substitution / S. Altrawneh, H. El-Kaderi, A. Richard, O. Alakayleh // Polymers (Basel). - 2023. - Vol. 15. - N. 20. - Pp. 4191 [doi: 10.3390/polym15204191](https://doi.org/10.3390/polym15204191).
3. Culhaoglu, S. Synthesis of phosphate and silane-based conjugated polymers derived from bis-azomethine: Photophysical and thermal characterization / S. Culhaoglu, F. Kolcu, F. Kaya // Reactive and functional polymers. - 2021. - Vol. 166. - Pp. 104978 <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104978>
4. Borukaev, T.A. New Azomethine Compounds on the Basis *m*-Phenylenediamine and Substituted Benzaldehydes Capable of Oxidative Polymerization / T.A. Borukaev, A.M. Mazloeva, R.M. Otarova, Yu.A. Malkanduev // Open Journal of Polymer Chemistry. - 2018. - Vol. 8. - N 2. - Pp. 34 [DOI:10.4236/ojpchem.2018.82004](https://doi.org/10.4236/ojpchem.2018.82004)
5. Young, Ch. Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(azomethine ether)s with Different *meta*- and *para*-Phenylene Linkage Contents / Ch. Young, M. Kim, M. Kyoung, H. Sang // Fibers and Polymers. - 2020. - Vol. 21. - N 2. - Pp. 238. [DOI:10.1007/s12221-020-9690-5](https://doi.org/10.1007/s12221-020-9690-5)
6. Ikovalchuk, A. Polymers Containing Azo and Azomethine Groups: Synthesis, Proper-

ties, and Application / A. Ikovalchuk, Ya. Kobzar, I. Tkachenko, V.V. Shevchenko // Polymer Science Series B. - 2019. - Vol. 61. - N. 2. - Pp. 109 DOI:10.1134/S1560090419020040

7.Hafeez, A. Liquid phase synthesis of aromatic poly(azomethine)s, their physicochemical properties, and measurement of *ex situ* electrical conductivity of pelletized powdered samples / A. Hafeez, Z. Akhter, J.F. Gallaqher, H. Siddiqui // Designed Monomers and Polymers. - 2017. - Vol. 20. – N 1. - Pp. 74 <https://doi.org/10.1080/15685551.2016.1231042>

8.Jebnoui, A. Vinylene-versus azomethine-bridged carbazole-based polymers for light emission and sensor applications / A. Jebnoui, N. Leclerc, S. Teka, D. Mansour // Journal of Molecular Structure. - 2021. - Vol. 1244. – N 11. - Pp 130994 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130994>.

9.Wang, Ch. Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3',4'-Dibutyl- α -Terthiophene Building Block / Ch. Wang, S. SHieh, E. LeGoff, M. Kanatzidis // Macromolecules. - 1996. - Vol. 29. - N 9. - Pp. 3147 <https://doi.org/10.1021/ma9514131>

10.Al-Janabi, O. Synthesis and Characterisation of Novel Thiophene Based Azomethine Polymers and Study of Their Liquid Crystalline, Electrochemical and Optoelectronic Properties / O. Al-Janabi, P.J. Foot, E. Bakir, P. Spearman // Polymers and Polymer Composites. - 2017. - Vol. 25. - N 5. - Pp. 345. DOI:10.1177/096739111702500504

11.Azalea, U. Biobased, Degradable, and Conjugated Poly(Azomethine)s / U. Azalea, A.Lin, H. Tran // J. Amer. Chem. Soc. - 2023. - V. 145. - N 6. - Pp. 3606 <https://doi.org/10.1021/jacs.2c12668>

12.Petrus, M. Conjugated poly(azomethine)s *via* simple one-step polycondensation chemistry: synthesis, thermal and optoelectronic properties / M. Petrus. R. Bouwer, U. Lafont, D.H. Lafont // Polymer Chemistry. - 2013. - V. 4. - N 15. - Pp. 4182

13.Qureshi, F. Synthesis, Characterization and Biological Studies of New Linear Thermally Stable Schiff Base Polymers with Flexible Spacers / F. Qureshi, M. Khuhavar, T. Jahangir, A. Channar // Acta Chimica Slovenica. - 2016. - V. 63.- N 1. - Pp. 113 DOI: 10.17344/acsi.2015.1994

14.Issam, A.M. Synthesis of a Novel Ladder Poly(azomethine-ester) Based on PET Waste Bottles / A.M. Issam, S. Shahabuddin, H.S Kareem, S. Mohamad // International Polymer Processing. - 2019. - V. 34. - N 3. - Pp. 296 DOI:10.3139/217.3595

15.Brovelli, F. Electropolymerization of heteroarylene azomethines / F. Brovelli, B. Rivas, J.C. Bernede // Journal of the Chilean Chemical Society. - 2005. - V. 50. - N 3. - Pp. 124 <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072005000300013>

16.Ozbulbul, A. A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation / A. Ozbulbul, H. Mart, M. Tuncel, S. Serin // Designed Monomers and Polymers. - 2006. - V. 9. - N 2. - Pp. 169 <https://doi.org/10.1163/156855506776382655>

17.Al-Ithawi, W. (Mechano)synthesis of azomethine- and terpyridine-linked diketopyrrolopyrrole-based polymers / W. Al-Ithawi, A.F. Khasanov, N.V. Valieva, A.V. Baklykov // Chimica Techno Acta. - 2023. - V. 10. – N 2. - Pp. 5. DOI:10.15826/chimtech.2023.10.2.04

18.Sonker, E. Electrical properties of new polyazomethines / E. Sonker, R. Tiwari, K. Kumar, S. Krishnamoorti // SN Applied Sciences. - 2020. - V. 2. – N 6. - Pp. 172 DOI:10.1007/s42452-020-2910-1

19.Abdel-Rahman, M.A. New Polymer Syntheses Part 57: Thermally Stable New Ferro-

cene-Polyazomethines, Synthetic Methodology, and Characterization/ M.A. Abdel-Rahman, M.A. Hossein, I.A. Kamal, A. Sarhan // Hindawi Journal of Chemistry. - 2013. - V. 6. – N 1. - Pp. 13 DOI:10.1155/2013/198652

20.Dogan, F. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study / F. Dogan, I. Kaya, A. Bilici // Synthetic Metals. - 2011. - V. 161. – N 1-2. - Pp. 79 DOI:10.1016/j.synthmet.2010.11.001

21.Morgan, P.W. Aromatic azomethine polymers and fibers / P.W. Morgan, S. Kwolek, T.C. Pletcher // Macromolecules. - 1987. - V. 20. – N 4. - Pp. 729 <https://doi.org/10.1021/ma00170a006>

22.Banerjee, S. Polyether azomethines. I. Synthesis and characterization / S. Banerjee, P.K. Gutch, Ch. Saxena // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. - 1995. - V. 33. - N 10. - Pp. 1719 <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080331019>

23.Sayed, M. Synthesis, physico-chemical characterization, and environmental applications of meso porous crosslinked poly (azomethine-sulfone)s / M. Sayed, M. Abdel-Hakim, M. Mahross, K. Aly // Sci. Rep. - 2022. - V. 12. – N 1. - Pp. 12878 doi: 10.1038/s41598-022-17042-0.

24.Sogut, O. Examination of Polymeric Azomethine Compounds and Their Transition Metal Complexes by Using XRF and XRD Technique / O. Sogut, B. Kara, G. Apaydim, E. Cengiz, A. Kazanci // Spectroscopy and Spectral Analysis. - 2020. - V. 40. – N 1. - Pp. 328 DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0328-05

25.Sobarzo, P.A. New Triphenylamine-Based Oligomeric Schiff Bases Containing Tetraphenylsilane Moieties in the Backbone / P.A. Sobarzo, A.F. Gonzalez, E. Schott, L. Tagle // Polymers. - 2019. - V. 11. – N 2. - Pp. 216

26.Мехдиева, Л.А. Применение оснований Шиффа в качестве ингибиторов коррозии / Л.А. Мехдиева, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев // Вестник КНИИ РАН. - 2023. - № 3. С. 38

27.Мехдиева, Л.А. Применение азометинов в качестве ингибиторов коррозии / Л.А. Мехдиева, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев // Мир нефтепродуктов. - 2023. - № 7 – С. 20-26

28.Мехдиева, Л.А. Биологически активные металлокомплексы оснований Шиффа / Л.А. Мехдиева, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев // Вестник Башкирского Государственного Педагогического Университета. - 2023. - № 3. – С. 107

29.Мехдиева, Л.А. Основные области применения азометинов / Л.А. Мехдиева, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев // Вестник КНИИ РАН. - 2023. - № 4. С. 71

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

REFERENCES

1.Dilek, S. Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups / S. Didek, I. Kaya // Journal of Saudi Chemical Society. - 2017.- Vol. 21. - N 5. - Pp. 505 <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.006>

2.Altrawneh, S. Synthesis, Characterization, and Environmental Applications of Novel Per-Fluorinated Organic Polymers with Azo- and Azomethine-Based Linkers via Nucleophilic

Aromatic Substitution / S. Altrawneh, H. El-Kaderi, A. Richard, O. Alakayleh // *Polymers* (Basel). - 2023. - Vol. 15. – N. 20. - Pp. 4191 doi: 10.3390/polym15204191.

3.Culhaoglu, S. Synthesis of phosphate and silane-based conjugated polymers derived from bis-azomethine: Photophysical and thermal characterization / S. Culhaoglu, F. Kolcu, F. Kaya // *Reactive and functional polymers*. - 2021. - Vol. 166. - Pp. 104978 <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.104978>

4.Borukaev, T.A. New Azomethine Compounds on the Basis m -Phenylenediamine and Substituted Benzaldehydes Capable of Oxidative Polymerization / T.A. Borukaev, A.M. Mazloeva, R.M. Otarova, Yu.A. Malkanduev // *Open Journal of Polymer Chemistry*. - 2018. - Vol. 8. - N 2.- Pp. 34 DOI:10.4236/ojpcem.2018.82004

5.Young, Ch. Synthesis and Characterization of Aromatic Poly(azomethine ether)s with Different *meta*- and *para*-Phenylene Linkage Contents / Ch. Young, M. Kim, M. Kyoung, H. Sang // *Fibers and Polymers*. - 2020. - Vol. 21. - N 2. - Pp. 238. DOI:10.1007/s12221-020-9690-5

6.Ikvalchuk, A. Polymers Containing Azo and Azomethine Groups: Synthesis, Properties, and Application / A. Ikovalchuk, Ya. Kobzar, I. Tkachenko, V.V. Shevchenko // *Polymer Science Series B*. - 2019. - Vol. 61. - N. 2. - Pp. 109 DOI:10.1134/S1560090419020040

7.Hafeez, A. Liquid phase synthesis of aromatic poly(azomethine)s, their physicochemical properties, and measurement of *ex situ* electrical conductivity of pelletized powdered samples / A. Hafeez, Z. Akhter, J.F. Gallagher, H. Siddiqui // *Designed Monomers and Polymers*. - 2017. - Vol. 20. – N 1. - Pp. 74 <https://doi.org/10.1080/15685551.2016.1231042>

8.Jebnoui, A. Vinylene-versus azomethine-bridged carbazole-based polymers for light emission and sensor applications / A. Jebnoui, N. Leclerc, S. Teka, D. Mansour // *Journal of Molecular Structure*. - 2021. - Vol. 1244. – N 11. - Pp 130994 <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130994>.

9.Wang, Ch. Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3',4'-Dibutyl- α -Terthiophene Building Block / Ch. Wang, S. SHieh, E. LeGoff, M. Kanatzidis // *Macromolecules*. - 1996. - Vol. 29. - N 9. - Pp. 3147 <https://doi.org/10.1021/ma9514131>

10.Al-Janabi, O. Synthesis and Characterisation of Novel Thiophene Based Azomethine Polymers and Study of Their Liquid Crystalline, Electrochemical and Optoelectronic Properties / O. Al-Janabi, P.J. Foot, E. Bakir, P. Spearman // *Polymers and Polymer Composites*. - 2017. - Vol. 25. - N 5. - Pp. 345. DOI:10.1177/096739111702500504

11.Azalea, U. Biobased, Degradable, and Conjugated Poly(Azomethine)s / U. Azalea, A.Lin, H. Tran // *J. Amer. Chem. Soc.* - 2023. - V. 145. - N 6. - Pp. 3606 <https://doi.org/10.1021/jacs.2c12668>

12.Petrus, M. Conjugated poly(azomethine)s *via* simple one-step polycondensation chemistry: synthesis, thermal and optoelectronic properties / M. Petrus. R. Bouwer, U. Lafont, D.H. Lafont // *Polymer Chemistry*. - 2013. - V. 4. - N 15. - Pp. 4182

13.Qureshi, F. Synthesis, Characterization and Biological Studies of New Linear Thermally Stable Schiff Base Polymers with Flexible Spacers / F. Qureshi, M. Khuhavar, T. Jahangir, A. Channar // *Acta Chimica Slovenica*. - 2016. - V. 63.- N 1. - Pp. 113 DOI: 10.17344/acsi.2015.1994

14.Issam, A.M. Synthesis of a Novel Ladder Poly(azomethine-ester) Based on PET Waste Bottles / A.M. Issam, S. Shahabuddin, H.S Kareem, S. Mohamad // *International Polymer*

Processing. - 2019. - V. 34. - N 3. - Pp. 296 DOI:10.3139/217.3595

15. Brovelli, F. Electropolymerization of heteroarylene azomethines / F. Brovelli, B. Rivas, J.C. Bernede // Journal of the Chilean Chemical Society. - 2005. - V. 50. - N 3. - Pp. 124 <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072005000300013>

16. Ozbulbul, A. A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation / A. Ozbulbul, H. Mart, M. Tuncel, S. Serin // Designed Monomers and Polymers. - 2006. - V. 9. - N 2. - Pp. 169 <https://doi.org/10.1163/156855506776382655>

17. Al-Ithawi, W. (Mechano)synthesis of azomethine- and terpyridine-linked diketopyrrolopyrrole-based polymers / W. Al-Ithawi, A.F. Khasanov, N.V. Valieva, A.V. Baklykov // Chimica Techno Acta. - 2023. - V. 10. - N 2. - Pp. 5. DOI:10.15826/chimtech.2023.10.2.04

18. Sonker, E. Electrical properties of new polyazomethines / E. Sonker, R. Tiwari, K. Kumar, S. Krishnamoorthi // SN Applied Sciences. - 2020. - V. 2. - N 6. - Pp. 172 DOI:10.1007/s42452-020-2910-1

19. Abdel-Rahman, M.A. New Polymer Syntheses Part 57: Thermally Stable New Ferrocene-Polyazomethines, Synthetic Methodology, and Characterization/ M.A. Abdel-Rahman, M.A. Hossein, I.A. Kamal, A. Sarhan // Hindawi Journal of Chemistry. - 2013. - V. 6. - N 1. - Pp. 13 DOI:10.1155/2013/198652

20. Dogan, F. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study / F. Dogan, I. Kaya, A. Bilici // Synthetic Metals. - 2011. - V. 161. - N 1-2. - Pp. 79 DOI:10.1016/j.synthmet.2010.11.001

21. Morgan, P.W. Aromatic azomethine polymers and fibers / P.W. Morgan, S. Kwolek, T.C. Pletcher // Macromolecules. - 1987. - V. 20. - N 4. - Pp. 729 <https://doi.org/10.1021/ma00170a006>

22. Banerjee, S. Polyether azomethines. I. Synthesis and characterization / S. Banerjee, P.K. Gutch, Ch. Saxena // Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry. - 1995. - V. 33. - N 10. - Pp. 1719 <https://doi.org/10.1002/pola.1995.080331019>

23. Sayed, M. Synthesis, physico-chemical characterization, and environmental applications of meso porous crosslinked poly (azomethine-sulfone)s / M. Sayed, M. Abdel-Hakim, M. Mahross, K. Aly // Sci. Rep. - 2022. - V. 12. - N 1. - Pp. 12878 doi: 10.1038/s41598-022-17042-0.

24. Sogut, O. Examination of Polymeric Azomethine Compounds and Their Transition Metal Complexes by Using XRF and XRD Technique / O. Sogut, B. Kara, G. Apaydim, E. Cengiz, A. Kazanci // Spectroscopy and Spectral Analysis. - 2020. - V. 40. - N 1. - Pp. 328 DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0328-05

25. Sobarzo, P.A. New Triphenylamine-Based Oligomeric Schiff Bases Containing Tetraphenylsilane Moieties in the Backbone / P.A. Sobarzo, A.F. Gonzalez, E. Schott, L. Tagle // Polymers. - 2019. - V. 11. - N 2. - Pp. 216

26. Mekhdiyeva, L.A. The use of Schiff bases as corrosion inhibitors / L.A. Mekhdiyeva, P.Sh. Mammadova, E.R. Babayev // Bulletin of the KNII RAS. - 2023. - No. 3. Pp. 38

27. Mekhdiyeva, L.A. The use of azomethines as corrosion inhibitors / L.A. Mekhdiyeva, P.Sh. Mammadova, E.R. Babayev // World of petroleum products. - 2023. - No. 7 - Pp. 20-26

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

29.Mekhdieva, L.A. Main areas of application of azomethines / L.A. Mehdieva, P.Sh. Mammadova, E.R. Babayev // Bulletin of the KNII RAS. - 2023. - No. 4. Pp. 71

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

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© Джафарова Нахида Али гызы

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры «Химия и технология неорганических веществ», jafarova-naxida@rambler.ru, Баку

Аннотация. Реакция окисления является одной из основных реакций как неорганической, так и органической химии. В окислительных процессах большое значение имеет фактор катализатора, а именно, его природа, количество и фазовое состояние. В представленной работе нами рассмотрены реакции окисления органических субстратов, осуществленные в присутствии хромовых катализаторов. Показаны основные факторы, оказывающие влияние на выход и селективность образующихся продуктов.

Ключевые слова: окисление, катализаторы, хромсодержащие соединения, выход продукта, селективность.

OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF CHROMIUM CATALYSTS

© Jafarova Nahida Ali

Azerbaijan State University of Oil and Industry, candidate of chemical sciences, senior lecturer at the Department of «Chemistry and technology of inorganic compounds», jafarova-naxida@rambler.ru

Abstract. The oxidation reaction is one of the basic reactions of both inorganic and organic chemistry. In oxidation processes, the catalyst factor is of great importance, namely its nature, quantity and phase state. In the presented work, we examined the oxidation reactions of organic substrates carried out in the presence of chromium catalysts. The main factors influencing the yield and selectivity of the resulting products are shown.

Key words: oxidation, catalysts, chromium-containing compounds, product yield, selectivity.

Хромсодержащие катализаторы весьма часто используются в реакциях окисления органических соединений. В этом направлении особенно широкое применение находят оксиды хрома, хромиты и хроматы, а также наноразмерные комплексы хрома. В этой работе нами рассмотрены наиболее основные хромовые катализаторы, используемые в процессах окисления. Так, в работе [1] методом простой мокрой пропитки синтезированы высокодисперсные мезопористые наносферные катализаторы МСМ-41 на носителе из оксида хрома. Данная работа посвящена систематическому исследованию по выявлению активных центров Cr в нанесенных на оксид хрома наносферных катализаторах МСМ-41 для

селективного окисления циклогексана в циклогексанон. Чтобы исследовать природу активных частиц, авторы синтезировали катализаторы с концентрацией Cr 0,5–10 wt % и охарактеризовали их с помощью XRD, UV/Vis спектроскопии, рамановской спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, расширенного рентгеновского абсорбционного анализа тонкой структуры, X Анализ структуры вблизи края поглощения - лучей, анализ сорбции N₂, ИК-Фурье-спектроскопия, ЯМР-спектроскопия ²⁹Si, SEM и TEM. Жидкофазное окисление циклогексана в циклогексанон (селективность 99 %) проводили в мягких условиях реакции, и результаты ясно показывают, что катализатор, загруженный 5 мас.% Cr, был оптимальным для реакции. Исходный состав изолированных частиц Cr³⁺ в катализаторе является основным фактором, влияющим на повышение активности окисления циклогексана.

В работе [2] описано восстановление биосорбционных носителей как альтернативный источник безвредного производства гетерогенных катализаторов реакций окисления в мягких условиях. Cr-содержащий цеолит FAU, в натрии форме (NaY) и протонной форме (HY), был извлечен из исследований биосорбции и повторно использован в качестве носителя для приготовления гетерогенных катализаторов методом гибких лигандов с использованием 1,3-дифенилтриазина и его производных. Результаты показали, что лиганд играет важную роль в координации Cr внутри цеолита. Катализаторы показали хорошую активность при окислении циклогексанола, достигая максимума конверсии 63,5%. Была проведена оценка выщелачивания Cr, и было обнаружено, что опоры Cr-FAU потеряли часть Cr в реакционную среду, тогда как иммобилизация Cr-комплексов снижает упомянутое выщелачивание. Для окисления циклогексана максимальная конверсия 72,9% была достигнута с использованием катализатора - цеолита HY.

В работе [3] показаны основные принципы и представлены идеи, изложенные в научно-технической литературе, о механизме взаимодействия СВЧ-излучения с твердофазными материалами, которые были положены в основу создания новых перспективных, энергоэффективных и экологически безопасных технологий получения гетерогенных катализаторов для реакций, протекавших под воздействием электромагнитного излучения СВЧ. Результаты авторских исследований подтверждают возможность практического использования предложенного метода гидротермального окисления промышленных низкодисперсных алюминиевых порошков с наличием объемной фазы Al(OH)₃·nH₂O, с дальнейшей термообработкой в СВЧ-поле для получения броневого Al/Al₂O₃ состава, эффективно потребляющего энергию микроволнового излучения. Благодаря текстурированным характеристикам и термопреобразующей способности синтезированные компоненты могут быть использованы в качестве потенциальных универсальных подшипников катализаторов реакций, стимулируемых электромагнитным излучением сверхвысокочастотной частоты (2,45 ГГц). Наиболее эффективным комплексным катализатором оказался состав Cu-Cr-Co/Al₂O₃/Al.

Изучено окисление изопропанола в жидкой фазе при атмосферном давлении и низкой температуре в присутствии оксидов переходных металлов (Cr₂O₃ и Fe₂O₃), полученных методом осаждения [4]. Эти твердые вещества, охарактеризованные структурным анализом (FTIR и XRD) и текстурным анализом (BET), привели к результатам, соответствующим тем, о которых сообщается в литературе. Оксид хрома имеет гораздо более развитую текстуру: удельная поверхность и объем пор в 5 раз больше, чем у оксида железа. Оба твердых вещества проявляют хорошую удельную активность и приводят к образо-

ванию ацетона и диоксида углерода как единственных продуктов окисления изопропанола. Однако оксид хрома более активен. Начальная каталитическая активность последнего колеблется в пределах от $4,87 \cdot 10^{-6}$ до $5,79 \cdot 10^{-6}$ моль/г·с в интервале температур от 40 до 80°C. Кинетические исследования показывают, что реакция протекает по последовательной схеме: изопропанол \rightarrow ацетон \rightarrow CO₂ с участием окислительно-восстановительного механизма. Низкое значение кажущейся энергии активации ($E_a(\text{Cr}_2\text{O}_3) = 2,87$ кДж/моль $<$ $E_a(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 5,37$ кДж/моль) оправдывает относительно более высокую активность, наблюдаемую для оксида хрома.

В работе [5] циклогексен окисляли оксидом хрома (VI) (CrO₃) в чистой уксусной кислоте. Продукты окисления анализировали с помощью простого качественного анализа, ИК-спектроскопии и газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ/МС). Кинетические исследования были проведены для определения порядка реакции, константы скорости и энергии активации относительно окислителя с использованием метода аппроксимации псевдопорядка. Влияние Cu²⁺, Co²⁺ и Fe²⁺ в качестве катализаторов также было исследовано. Качественный анализ продукции выявил присутствие спиртов и кетонов, тогда как ГХ/МС показывает наличие циклогексанола (2,46%), циклогексанона (5,05%), 2-циклогексен-1-она (59,37%), моноацетат 1,2-циклогександиола (9,88%), 2-гидроксициклогексанона (1,75%) и би-2-циклогексен-1-ила (5,16%). В результате реакции было показано, что порядок соответствует 2-му порядку по CrO₃ с энергией активации 45,32 кДж/моль, в то время как Co²⁺ и Fe²⁺ проявляли некоторую каталитическую активность в реакции.

Прямое окисление бензола до фенола в жидкой фазе в среде метанола, ацетона, уксусной кислоты и ацетонитрила в качестве растворителя над хромовым катализатором, нанесенным на высокоупорядоченный нанопористый кремнезем (Cr-LUS-1) было изучено в работе [6]. Наилучшие результаты получены с растворителем метанолом с выходом 20% и селективностью 90%. Cr-LUS-1 охарактеризован методами PCA, изотермами адсорбции-десорбции азота и видимым спектрофотометром.

Синтез мезопористого Cr-ALPO проводили в гидротермальных условиях. Характеристика катализатора проведена с помощью низкоугловой рентгенографии, адсорбции N₂, УФ-VISDRS, ЭПР и термического анализа [7]. Каталитическая активность

была испытана на частичное окисление толуола молекулярным кислородом в паровой фазе. Было обнаружено, что Cr-ALPO действует как кислота и окислительно-восстановительный катализатор.

Гидротермальным методом синтезированы и использованы в каталитическом окислении СО нанокристаллические смешанные оксидные катализаторы Cu-Cr с различным мольным соотношением Cu/Cr [8]. Физико-химические свойства этих катализаторов были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции (XRD), адсорбции N₂ (BET), температурно-программируемого восстановления (TPR), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (SEM и TEM). Также для лучшего сравнения катализаторов скорость реакции и значения TOF рассчитывались при двух разных температурах. Результаты показали, что порошки в основном состоят из макропор с широким распределением пор по размерам. Результаты каталитического исследования показали, что активность образца с мольным соотношением Cu/Cr, равного 2, была значительно выше, чем у остальных образцов, за счет образования структуры шпинели CuCr₂O₄, которая была более активной, чем фазы CuO и Cr₂O₃, в реакции окисления СО.

Применение хромовых катализаторов в реакциях окисления органических субстратов также сообщалось в работах [9-12].

Изучено окисление циклогексена оксидом хрома (VI) в водных и уксусных средах. Продукты реакции анализировали классическим методом, ИК- и ГХ/МС-анализом [13]. Основными продуктами реакции окисления в среде уксусной кислоты являются циклогексанол, циклогексанон, циклогекс-2-ен-1-он, циклогексан-1,2-диол, моноацетат и би-2-циклогексен-1-ил. Однако реакции между циклогексеном и оксидом хрома (VI) не наблюдалось в водной среде. На основании результатов был предложен механизм реакций окисления, включающий диссоциацию уксусной кислоты с образованием ацетат-аниона, который атакует оксид хрома (VI) с образованием ацетохромата-иона. Последний затем атакует циклогексен с образованием промежуточного ацетохромата циклогексенильного иона, который подвергается сдвигу и перегруппировке электронов с образованием циклогексанона и оксида хрома (IV), тем самым регенерируя кислоту. Предложенный механизм предполагает, что уксусная кислота служит как гомогенным катализатором, так и средой для реакции.

В работе [14] хромоксидные катализаторы синтезировали гидротермальным методом с использованием ЦТАБ в качестве ПАВ и $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в качестве осадителя. Физико-химические свойства этих катализаторов были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции (XRD), инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FT-IR), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) и просвечивающего электронного микроскопа (TEM). Также были исследованы характеристики каталитического удаления NO для различных концентраций NO при комнатной температуре. Показано, что в условиях объемной скорости 60 000 мл/(г·ч) и концентрации NO 1×10^{-6} образец Cr-100 продемонстрировал наилучшие каталитические характеристики, которые сохранялись в течение 120 часов при степени удаления не более 90%. Такие превосходные каталитические характеристики можно объяснить соотношением поверхностных ионов $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$. ИК-Фурье-анализ показал, что дезактивация катализатора произошла из-за того, что активные центры оксида хрома были заняты нитратами, что согласуется с результатами РФЭС. Кроме того, испытания активности в различных условиях показали, что низкая концентрация NO может замедлить скорость накопления нитратов и продлить срок службы катализатора.

Сообщается [15], что хотя существуют различные окислители, известные своей универсальностью и эффективностью, в области органической синтетической химии продолжается постоянный поиск новых окислителей. За последние несколько лет была проделана большая работа по использованию окислителей на основе хрома (VI), что привело к разработке множества реагентов. В этой работе обобщены различные типы комплексов хрома и их синтетическое применение в органической химии в качестве новых окислительных систем.

Двойные гидроксиды Cu,Cr-, Zn,Cr- и Cu,Al были синтезированы методом соосаждения и охарактеризованы элементным анализом, PXRD, SEM/EDS и BET [16]. Показано, что смешанные оксидные материалы, полученные при прокаливании при 873 К, проявляют очень высокую каталитическую активность в отношении сжигания толуола и этанола. Лучший образец получается из предшественника Cu,Cr-LDH с соотношением Cu:Cr 2:1, и состоит из оксида меди и хромита меди. Этот катализатор дал 50% конверсию толуола и этанола при температурах на 45 и 15 К ниже эталонных соответствующих коммерческих катализаторов. Каталитические испытания с механической смесью CuO и CuCr_2O_4

демонстрируют, что использование предшественника катализатора необходимо для достижения оптимальных результатов. Показана важность одновременного присутствия как Cu, так и Cr, влияние соотношения Cu:Cr на каталитическую активность, обсуждается роль межфазных границ в смешанной оксидной системе CuO-CuCr₂O₄.

Последние результаты исследований в области применения хромовых катализаторов в реакциях окисления органических субстратов отмечались в работах [17-36].

В наших исследованиях хромосодержащие катализаторы были использованы в реакциях окисления циклических кетонов в соответствующие лактоны. Показано, что эти катализаторы обладают высокой активностью и селективностью в данной реакции, которая в научной литературе известна как реакция Байера-Виллигера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Betsy, K. Selective Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone Using Chromium Oxide Supported Mesoporous MCM-41 Nanospheres: Probing the Nature of Catalytically Active Chromium Sites / K. Betsy, Ch. Nayak, A. Lazar, A. Dibyendu // *ChemCatChem*. - 2018. - Vol. 10. - N 15. - Pp. 3291-3298

2. Figueiredo, H. Oxidation of cyclohexanol and cyclohexene with triazenido complexes of chromium immobilized in biosorption FAU supports / H. Figueiredo, I. Kuzniarska-Biemacka, B. Silva, A.M. Fonceka // *Chemical Engineering Journal*. - 2014. - Vol. 247. - pp. 134-141

3. Muradova, P.A. Synthesis and Investigation of the Activity of Cu-Cr-Co/Al₂O₃/Al-Catalysts in the Microwave Radiation-Stimulated Reaction Joint Deep Oxidation of Hydrocarbons and Carbon Monoxide / P.A. Muradova, Y.N. Litvishkov // *Modern Research in Catalysis*. - 2016. - Vol. 15. - N 1. - Pp. 336-341

4. Dehmani, Y. Total Oxidation of Isopropanol in the Liquid Phase, under Atmospheric Pressure and Low Temperature, on Transition Metal Oxides Catalysts Cr₂O₃ and Fe₂O₃ / Y. Dehmani, S. Abouarnadasse // *Journal of Chemistry*. - 2020. - N 2. - Pp. 31-45

5. Faruq, U.Z. Kinetic Studies of Catalytic Oxidation of Cyclohexene Using Chromium VI Oxide in Acetic Acid Medium / U.Z. Faruq, A.A. Zuru, E.O. Odeunmi, S.M. Dangoggo // *Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences*. - 2010. - Vol. 18. - N 1. - Pp. 141-146

6. Gholami, J. Direct Oxidation of Benzene to Phenol in Liquid Phase over Nanoporous Silica of Chromium-LUS-1 / J. Gholami, A. Badiei, A. Abbasi, M. Manteghian // *Iranica Journal of Energy and Environment*. - 2013. - Vol. 4. - N 1. - pp. 24-27

7. Subrahmanyam, Ch. Partial oxidation of toluene by O₂ over mesoporous Cr-AlPO / Ch. Subrahmayam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan // *Catalysis Communications*. - 2002. - N 3. - pp. 45-50

8. Mobini, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline copper-chromium catalyst and its application in the oxidation of carbon monoxide / S. Mobini, F. Meshkani, M. Rezaei // *Process Safety and Environmental Protection*. - 2017. - Vol. 107. - pp. 181-189

9. Feenan, J. Chromium Catalysts for Oxidizing Automotive Exhaust / J. Feenan, R.B. Anderson, H.W. Swan, E. Hofer // *Journal of the Air Pollution Control Association*. - 1964. - Vol. 14. - N 4. Pp. 113-117

10. Christensen, J.M. Importance of the oxygen bond strength for catalytic activity in soot oxidation / J.M. Christensen, J-D. Grunwaldt, A.D. Jensen // *Applied Catalysis and Environmental*. - 2018. - Vol. 188. - pp. 235-244

11. Xue, T. Zeolite-Based Materials for the Catalytic Oxidation of VOCs: A Mini Review / T. Xue, L. Yang // *Front. Chem.* – 2021. – Vol. 9. – pp. 132-139
12. Burchell, T. Isolation of Single-Component Trimerization and Polymerization Chromium Catalysts: The Role of the Metal Oxidation State / T. Burchell // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2008. – N 3. – pp. 275-279
13. Faruq, U. Mechanism for partial oxidation of cyclohexene by chromium (VI) oxide in acetic acid / U. Faruq, A. Zuru, E. Odeunmi, S.M. Dangoggo // *Global Journal of the Pure and Applied Sciences.* – 2017. – Vol. 17. – N 1. – pp. 117-121
14. Mei-Jian, W. Hydrothermal Fabrication and Catalytic Performance of Chromium Oxide for Low-concentration NO Oxidation at Ambient Temperature / W. Mei-Jian, G-Y. Zhen, Y. Jing, Z-K. Feng // *Journal of Inorganic Materials.* – 2016. – Vol. 31. – N 11. – pp. 1191-1197
15. Katre, S.D. Applications of Chromium(VI) Complexes as Oxidants in Organic Synthesis: A Brief Review / S.D. Katre // *Der Pharma Chemica.* – 2018. – Vol. 10. – N 2. – pp. 411-423
16. Bahranowski, K. LDH-derived catalysts for oxidation of volatile organic complete compounds / K. Bahranowski, E. Bielaixiska, R. Janik, T. Machej // *Clay Minerals.* – 1999. – Vol. 34. – Pp. 67-77
17. Pat. 5635438. US. 1994. Chromium catalyst and catalytic oxidation process / Cowfer J.A., Young J.H. /
18. Pat. 63493B1. BG. 1994. Chromium catalyst and catalytic oxidation process / Cowfer J.A., Young J.H. /
19. Muzart, J. Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis / J. Muzart // *Chem. Rev.* - 1992. - Vol. 92. - N 1. - Pp. 113-140
20. Alexzman, Z.A. Chromium oxide silica catalyst: Synthesis and characterization / Z.A. Alexzman, N.H. Annuar, N. Slamun, S.N. Yusoff // *Materials Today. Proceedings.* - 2022. - Vol. 57. - N 3. - Pp. 1301-1305
21. Dey, S. Supported and un-supported zinc and chromium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation: A review / S. Dey, V. Praveen Kumar // *Environmental Challenges.* - 2021. - Vol. 3. - Pp. 100061-100064
22. Chagas, P. Use of an Environmental Pollutant From Hexavalent Chromium Removal as a Green Catalyst in The Fenton Process / P. Chagas, A. Caetano, A. Tireli, P. Cesar // *Scientific Reports.* - 2019. - Vol. 9. - Pp. 2379-2384
23. Yue, H. Synthesis, characterization of Cr-HMS and the application in catalytic oxidation / H. Yue, W. Hua, Y. Tang, Z. Gao // *Chemical Journal of Chinese.* - 2000. - Vol. 21. - N 7. - Pp. 1101-1104
24. Kim, D.C. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants / D.C. Kim, C.S. Ihm // *Environ. Sci. Technol.* - 2001. - Vol. 35. - N 1. - Pp. 222-226
25. Zhang, B. Atomically dispersed chromium coordinated with hydroxyl clusters enabling efficient hydrogen oxidation on ruthenium / B. Zhang, z. Baohua, Z. Guoqiang, J. Wang // *Nat. Commun.* - 2022. - Vol. 13. - Pp. 5894-5899
26. Bumaidad, A. Non-noble, efficient catalyst of unsupported α -Cr₂O₃ nanoparticles for low temperature CO oxidation / A. Bu,aidad, Sh. Al-Ghareeb, M. Madkour, F. Sagheer // *Scientific Reports.* - 2017. - Vol. 7. - Pp. 3298-3302
27. Mardwita, M. Effects of Cobalt and Chromium Loadings to The Catalytic Activities

- of Supported Metal Catalysts in Methane Oxidation / M. Mardwita, E.S. Yusmartini, N. Wisudawati // *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* - 2020. - Vol. 15. - N 1. - Pp. 17-23
28. Baker, L.M. Oxidation of olefins by supported chromium oxide / L.M. Baker, W.L. Carrick // *J. Org. Chem.* 1968. - Vol. 33. - N 2. - Pp. 616-618
29. Abdel-Rahman, L. Catalytic Potential of Mononuclear Cr(III)-Imine Complexes for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol by Aqueous H₂O₂ / L. Abdel-Rahman, M. Shaker, A. Abu-Dief, A.H. Abdel-Magwoud // *Journal of Transition Metal Complexes.* - 2019. - N 2. - Pp. 236077-236091
30. Oudghiri-Hassani, H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye / H. Oudghiri-Hassani // *Journal of Materials and Environmental Sciences.* - 2018. - Vol. 9. - N 3. - Pp. 1051-1057
31. Pan, D. Facile synthesis of highly ordered mesoporous chromium–alumina catalysts with improved catalytic activity and stability / D. Pan, M. Guo, M. He, S. Chen // *Journal of Materials Research.* - 2014. - Vol. 29. - N 6. - Pp. 811-819
32. Asma, A. Low-Temperature Catalytic CO Oxidation Over Non-Noble, Efficient Chromia in Reduced Graphene Oxide and Graphene Oxide Nanocomposites / A. Asma, M. Madkour, F. Sangheer // *Catalysts.* - 2020. - Vol. 10. - N 1. - Pp. 105-114
33. Prasad, R. Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review / R. Prasad, P. Singh // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis.* - 2011. - Vol. 6. - N 2. - Pp. 63-113
34. Zhao, Ch. Chromium-doped transition metal oxyhydroxide catalysts for electrochemical water oxidation / Ch. Zhao // *Master Thesis.* - 2020. - UNSW Faculty. - 128 p.
35. Inami, S.H. Oxidation of ammonia catalyzed by mixed oxides of copper and chromium / S.H. Inami // *Stanford Research Institute.* - California. - 1969. - 16 p.
36. Peng, H. Direct advanced oxidation process for chromium (III) with sulfate free radicals / H. Peng, J. Guo, L. Zuohuz, T. Changyuan // *SN Applied Sciences.* - 2019. - Vol. 1. - N 14. - Pp. 2126-2134

REFERENCES

1. Betsy, K. Selective Oxidation of Cyclohexane to Cyclohexanone Using Chromium Oxide Supported Mesoporous MCM-41 Nanospheres: Probing the Nature of Catalytically Active Chromium Sites / K. Betsy, Ch. Nayak, A. Lazar, A. Dibyendu // *ChemCatChem.* - 2018. - Vol. 10. - N 15. - Pp. 3291-3298
2. Figueiredo, H. Oxidation of cyclohexanol and cyclohexene with triazenido complexes of chromium immobilized in biosorption FAU supports / H. Figueiredo, I. Kuzniarska-Biemacka, B. Silva, A.M. Fonceka // *Chemical Engineering Journal.* - 2014. - Vol. 247. - pp. 134-141
3. Muradova, P.A. Synthesis and Investigation of the Activity of Cu-Cr-Co/Al₂O₃/Al Catalysts in the Microwave Radiation-Stimulated Reaction Joint Deep Oxidation of Hydrocarbons and Carbon Monoxide / P.A. Muradova, Y.N. Litvishkov // *Modern Research in Catalysis.* - 2016. - Vol. 15. - N 1. - Pp. 336-341
4. Dehmani, Y. Total Oxidation of Isopropanol in the Liquid Phase, under Atmospheric Pressure and Low Temperature, on Transition Metal Oxides Catalysts Cr₂O₃ and Fe₂O₃ / Y. Dehmani, S. Abouarnadasse // *Journal of Chemistry.* - 2020. - N 2. - Pp. 31-45
5. Faruq, U.Z. Kinetic Studies of Catalytic Oxidation of Cyclohexene Using Chromium

VI Oxide in Acetic Acid Medium / U.Z. Faruq, A.A. Zuru, E.O. Odebunmi, S.M. Dangoggo // Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences. - 2010. - Vol. 18. - N 1. - Pp. 141-146

6.Gholami, J. Direct Oxidation of Benzene to Phenol in Liquid Phase over Nanoporous Silica of Chromium-LUS-1 / J. Gholami, A. Badiei, A. Abbasi, M. Manteghian // Iranica Journal of Energy and Environment. - 2013. - Vol. 4. - N 1. - pp. 24-27

7.Subrahmanyam, Ch. Partial oxidation of toluene by O₂ over mesoporous Cr–AlPO / Ch. Subrahmayam, B. Louis, F. Rainone, B. Viswanathan // Catalysis Communications. - 2002. - N 3. - pp. 45-50

8.Mobini, S. Synthesis and characterization of nanocrystalline copper–chromium catalyst and its application in the oxidation of carbon monoxide / S. Mobini, F. Meshkani, M. Rezaei // Process Safety and Environmental Protection. - 2017. - Vol. 107. - pp. 181-189

9.Feenan, J. Chromium Catalysts for Oxidizing Automotive Exhaust / J. Feenan, R.B. Anderson, H.W Swan, E. Hofer // Journal of the Air Pollution Control Association. - 1964. - Vol. 14. - N 4. Pp. 113-117

10.Christensen, J.M. Importance of the oxygen bond strength for catalytic activity in soot oxidation / J.M. Christensen, J-D. Grunwaldt, A.D. Jensen // Applied Catalysis and Environmental. - 2018. - Vol. 188. - pp. 235-244

11.Xue, T. Zeolite-Based Materials for the Catalytic Oxidation of VOCs: A Mini Review / T. Xue, L. Yang // Front. Chem. - 2021. - Vol. 9. - pp. 132-139

12.Burchell, T. Isolation of Single-Component Trimerization and Polymerization Chromium Catalysts: The Role of the Metal Oxidation State / T. Burchell // Angewandte Chemie International Edition. - 2008. - N 3. - pp. 275-279

13.Faruq, U. Mechanism for partial oxidation of cyclohexene by chromium (VI) oxide in acetic acid / U. Faruq, A. Zuru, E. Odebunmi, S.M. Dangoggo // Global Journal of the Pure and Applied Sciences. - 2017. - Vol. 17. - N 1. - pp. 117-121

14.Mei-Jian, W. Hydrothermal Fabrication and Catalytic Performance of Chromium Oxide for Low-concentration NO Oxidation at Ambient Temperature / W. Mei-Jian, G-Y. Zhen, Y. Jing, Z-K. Feng // Journal of Inorganic Materials. - 2016. - Vol. 31. - N 11. - pp. 1191-1197

15.Katre, S.D. Applications of Chromium(VI) Complexes as Oxidants in Organic Synthesis: A Brief Review / S.D. Katre // Der Pharma Chemica. - 2018. - Vol. 10. - N 2. - pp. 411-423

16.Bahranowski, K. LDH-derived catalysts for oxidation of volatile organic complete compounds / K. Bahranoscki, E. Bielaixiska, R. Janik, T. Machej // Clay Minerals. - 1999. - Vol. 34. - Pp. 67-77

17.Pat. 5635438. US. 1994. Chromium catalyst and catalytic oxidation process / Cowfer J.A., Young J.H. /

18.Pat. 63493B1. BG. 1994. Chromium catalyst and catalytic oxidation process / Cowfer J.A., Young J.H. /

19.Muzart, J. Chromium-catalyzed oxidations in organic synthesis / J. Muzart // Chem. Rev. - 1992. - Vol. 92. - N 1. - Pp. 113-140

20.Alexzman, Z.A. Chromium oxide silica catalyst: Synthesis and characterization / Z.A. Alexzman, N.H. Annuar, N. Slamun, S.N. Yusoff // Materials Today. Proceedings. - 2022. - Vol. 57. - N 3. - Pp. 1301-1305

21.Dey, S. Supported and un-supported zinc and chromium oxide catalysts for lower temperature CO oxidation: A review / S. Dey, V. Praveen Kumar // Environmental Challenges. -

2021. - Vol. 3. - Pp. 100061-100064

22.Chagas, P. Use of an Environmental Pollutant From Hexavalent Chromium Removal as a Green Catalyst in The Fenton Process / P. Chagas, A. Caetano, A. Tireli, P. Cesar // Scientific Reports. - 2019. - Vol. 9. - Pp. 2379-2384

23.Yue, H. Synthesis, characterization of Cr-HMS and the application in catalytic oxidation / H. Yue, W. Hua, Y. Tang, Z. Gao // Chemical Journal of Chinese. - 2000. - Vol. 21. - N 7. - Pp. 1101-1104

24.Kim, D.C. Application of spinel-type cobalt chromite as a novel catalyst for combustion of chlorinated organic pollutants / D.C. Kim, C.S. Ihm // Environ. Sci. Technol. - 2001. - Vol. 35. - N 1. - Pp. 222-226

25.Zhang, B. Atomically dispersed chromium coordinated with hydroxyl clusters enabling efficient hydrogen oxidation on ruthenium / B. Zhang, z. Baohua, Z. Guoqiang, J. Wang // Nat. Commun. - 2022. - Vol. 13. - Pp. 5894-5899

26.Bumaidad, A. Non-noble, efficient catalyst of unsupported α -Cr₂O₃ nanoparticles for low temperature CO oxidation / A. Bu,aidad, Sh. Al-Ghareeb, M. Madkour, F. Sagheer // Scientific Reports. - 2017. - Vol. 7. - Pp. 3298-3302

27.Mardwita, M. Effects of Cobalt and Chromium Loadings to The Catalytic Activities of Supported Metal Catalysts in Methane Oxidation / M. Mardwita, E.S. Yusmartini, N. Wisudawati // Bull. Chem. React. Eng. Catal. - 2020. - Vol. 15. - N 1. - Pp. 17-23

28.Baker, L.M. Oxidation of olefins by supported chromium oxide / L.M. Baker, W.L. Carrick // J. Org. Chem. 1968. - Vol. 33. - N 2. - Pp. 616-618

29.Abdel-Rahman, L. Catalytic Potential of Mononuclear Cr(III)-Imine Complexes for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol by Aqueous H₂O₂ / L. Abdel-Rahman, M. Shaker, A. Abu-Dief, A.H. Abdel-Magwoud // Journal of Transition Metal Complexes. - 2019. - N 2. - Pp. 236077-236091

30.Oudghiri-Hassani, H. Synthesis, Characterization and Application of Chromium Molybdate for Oxidation of Methylene Blue Dye / H. Oudghiri-Hassani // Journal of Materials and Environmental Sciences. - 2018. - Vol. 9. - N 3. - Pp. 1051-1057

31.Pan, D. Facile synthesis of highly ordered mesoporous chromium–alumina catalysts with improved catalytic activity and stability / D. Pan, M. Guo, M. He, S. Chen// Journal of Materials Research. - 2014. - Vol. 29. - N 6. - Pp. 811-819

32.Asma, A. Low-Temperature Catalytic CO Oxidation Over Non-Noble, Efficient Chromia in Reduced Graphene Oxide and Graphene Oxide Nanocomposites / A. Asma, M. Madkour, F. Sangheer // Catalysts. - 2020. - Vol. 10. - N 1. - Pp. 105-114

33.Prasad, R. Applications and Preparation Methods of Copper Chromite Catalysts: A Review / R. Prasad, P. Singh // Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis. - 2011. - Vol. 6. - N 2. - Pp. 63-113

34.Zhao, Ch. Chromium-doped transition metal oxyhydroxide catalysts for electrochemical water oxidation / Ch. Zhao // Master Thesis. - 2020. - UNSW Faculty. - 128 p.

35.Inami, S.H. Oxidation of ammonia catalyzed by mixed oxides of copper and chromium / S.H. Inami // Stanford Research Institute. - California. - 1969. - 16 p.

36.Peng, H. Direct advanced oxidation process for chromium (III) with sulfate free radicals / H. Peng, J. Guo, L. Zuohuz, T. Changyuan // SN Applied Sciences. - 2019. - Vol. 1. - N 14. - Pp. 2126-2134

СИНТЕЗ АМИДОВ И СОЛЕЙ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ РЕГУЛЯТОРОВ РОСТА РАСТЕНИЙ

© Мамедов Джалал Ш. оглу (а), Султанова Джамиля Фахрад гызы (b)

(а) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана доктор биологических наук, зав. лаборатории «Биологически активные природные соединения», mammadov_dj@mail.ru, Баку

(b) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана докторант, н.с. лаборатории «Биологически активные природные соединения», djamasultanova23@gmail.com, Баку

Аннотация. Щавелевая кислота играет очень важную роль в жизнедеятельности растительных организмов. Кроме того, ее соли и амидные производные также обладают стимулирующими ростовыми свойствами. В этой работе нами показаны результаты исследований в области синтеза амидных производных щавелевой кислоты, а также исследованы их ростовые свойства на примере некоторых сельскохозяйственных культур.

Ключевые слова: щавелевая кислота, оксалаты, амиды кислот, ростовые вещества, стимуляторы роста, фитогормоны, регуляторы роста растений.

SYNTHESIS OF AMIDES AND SALTS OF OXALIC ACID AND THEIR USE AS PLANT GROWTH REGULATORS

© Mammadov Jalal Sh. (a), Sultanova Jamila Fakhrad (b)

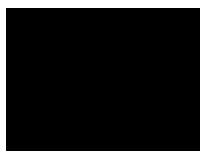
(a) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan doctor of biological sciences, head of laboratory «Biologically active natural compounds», mammadov_dj@mail.ru, Baku

(b) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education of Azerbaijan doctoral student, researcher of laboratory «Biologically active natural compounds», djamasultanova23@gmail.com, Baku

Abstract. Oxalic acid plays a very important role in the life of plant organisms. In addition, its salts and amide derivatives also have growth-stimulating properties. In this work, we show the results of research in the field of synthesis of amide derivatives of oxalic acid, and also investigated their growth properties using the example of some agricultural crops.

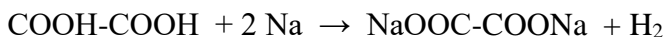
Key words: oxalic acid, oxalates, acid amides, growth substances, growth stimulants, phytohormones, plant growth regulators.

Щавелевая кислота является простейшим представителем двухосновных алифатических кислот и обладает всеми свойствами последних.



щавелевая кислота

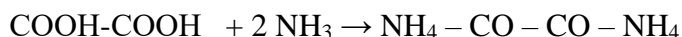
Эта кислота легко образует амиды и соли, причем как неполные, так и полные соли и амиды:



Щавелевая кислота способна реагировать с аммиаком при нагревании в кислой среде с образованием оксамида и воды:



При недостаточной температуре реакция может протекать по другому и приводит к образованию оксалата аммония:

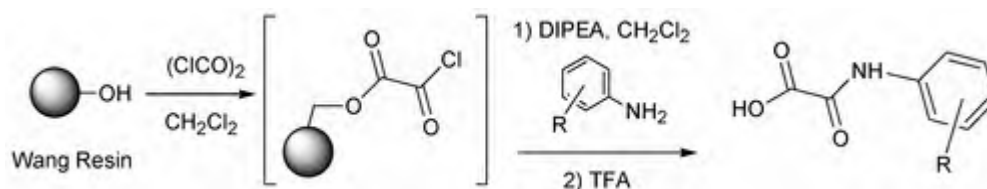


В этой работе нами рассмотрены результаты исследований в области синтеза амидных производных щавелевой кислоты, а также показаны основные области применения этих соединений. Так, в работах [1,2] описан новый способ получения эфиров и амидов щавелевой кислоты с заместителем различной химической природы и показано, что эти соединения имеют множество промышленных применений, главным образом в качестве промежуточных продуктов и стабилизаторов в области полимеров.

В еще одном патенте [3] предложен способ получения амидных эфиров щавелевой кислоты и их солей, который включает следующие стадии: введение определенного количества газообразного аммиака в низкотемпературный безводный этанол с получением этанольного раствора безводного аммиака; и взаимодействие этанольного раствора аммиака, используемого в качестве агента аминолиза, с диэтилоксалатом (или диметилксалатом) с получением этилового эфира амида щавелевой кислоты (или метилового эфира амида щавелевой кислоты). Этот метод имеет большую экономическую выгоду, может значительно улучшить качество продукта и соответствовать строгим требованиям к качеству продукта в таких областях, как биохимические реагенты и тому подобное.

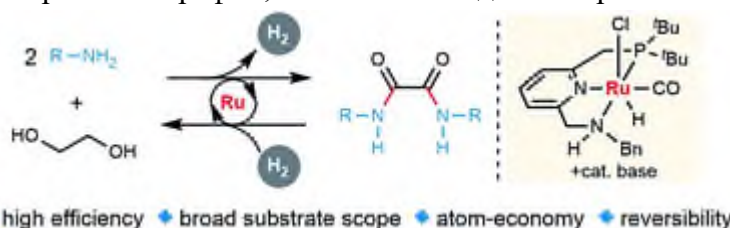
В патенте [4] описан метод получения амидоэфиров щавелевой кислоты, а в патентах [5,6] предлагается композиция, пригодная для использования в качестве модификатора трения для автоматической коробки передач, содержащая бис-амид или амид-эфир щавелевой кислоты, содержащий по меньшей мере две гидрокарбильные группы с количеством атомов углерода от 12 до 22.

Моноамиды щавелевой кислоты представляют интерес как биоизостерические замены фосфатных групп при создании новых ингибиторов ферментов [7]. В этой работе авторы продемонстрировали использование щавелевой кислоты в качестве линкера смолы Ванга для синтеза отдельных или серии фосфатных биостеров. Высокореактивный хлорангидрид кислоты, связанный со смолой, реагирует с ариламинами с образованием связанных со смолой N-арилоксамовых кислот (оксаниловых кислот). Эта методология особенно полезна для быстрого синтеза 2-(оксалиламино)бензойных кислот (ОБК), поскольку ее можно использовать для синтеза библиотек и устраняет промежуточную стадию очистки, необходимую в реакциях в растворенной фазе. Продукты отщепляются от смолы трифторуксусной кислотой в дихлорметане с хорошими выходами.



Синтез и изучение областей применения амидов щавелевой кислоты также рассматривались в работах [8, 9].

В работе [10] представлен устойчивый новый синтез оксаламидов путем безакцепторного дегидрирования этиленгликоля с аминами с образованием H_2 , гомогенно катализируемый комплексом рутениевых хелатных комплексов. Обратная реакция гидрирования также осуществляется с использованием того же катализатора. Предложен вероятный механизм реакции, основанный на стехиометрических реакциях, исследованиях ЯМР, рентгеновской кристаллографии, а также наблюдении вероятных промежуточных продуктов.

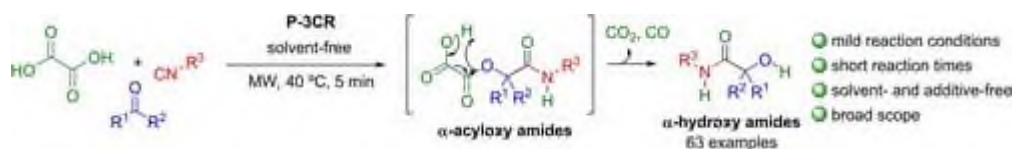


Синтезу амидов щавелевой кислоты также посвящены исследования [11,12].

В патенте [13] предложен способ защиты органических материалов, которые могут быть повреждены ультрафиолетовым светом, от воздействия ультрафиолетовых лучей, отличающийся тем, что амидный эфир щавелевой кислоты включается в поверхность защищаемых материалов или наносится на нее. или перед указанными материалами размещают фильтрующий слой, содержащий сложные эфиры амида щавелевой кислоты.

Были получены кристаллические соли щавелевой кислоты стеарамида, олеаида и элаидамида, состоящие из 2 моль амида на 1 моль щавелевой кислоты, и охарактеризованы с помощью температур плавления, а также ИК- и рентгеноструктурных измерений [14]. Их ИК-спектры сопоставлены со спектрами амидов. Сообщается о больших расстояниях для кристаллических солей, а также о длинных и коротких расстояниях для этих амидов и линолеаида.

Сообщается [15], что α -гидроксиамиды представляют собой важный класс соединений, встречающихся в натуральных продуктах и биоактивных молекулах потенциальных лекарств. В этой работе авторы сообщают о простом и прямом подходе к этим соединениям посредством декарбонилирования/декарбоксилирования щавелевой кислоты во время трехкомпонентной реакции Пассерини в условиях без растворителей при микроволновом нагреве. Эта очень удобная методика обеспечивает получение названных в заголовке соединений посредством возможного согласованного внутримолекулярного декарбонилирования/декарбоксилирования из промежуточного α -ацилоксиамида.



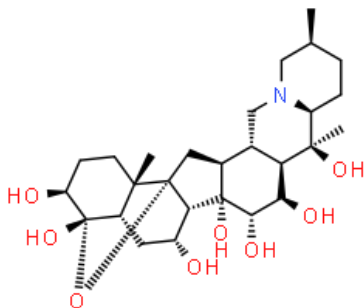
В работе [16] синтезированы амиды янтарной и щавелевой кислот на основе их реакции с моноэтаноламином в мольных соотношениях 1:1 и 1:2. Получены ИК-спектры полученных веществ, определена и подтверждена их структура, изучены физико-химические

свойства. Приготовлены 10%-ные водные растворы этих веществ, определены их физико-химические показатели и изучены бактерицидные свойства. Бактерицидная эффективность N-моноэтаноламида янтарной кислоты составила 82,9% при концентрации 25 мг/л, при концентрации 50 мг/л - 88 % и 95% при концентрации 100 мг/л. Бактерицидная эффективность N₁,N₂-бис-моноэтаноламида янтарной кислоты составила 69% при концентрации 25 мг/л, 83,2% при концентрации 50 мг/л и 90% при концентрации 100 мг/л. Также изучен бактерицидный эффект N-моноэтаноламида щавелевой кислоты: 82% при концентрации 25 мг/л, 91% при концентрации 50 мг/л и 97% при концентрации 100 мг/л.

Таким образом, из приведенного анализа результатов исследований можно заключить, что амидные производные щавелевой кислоты обладают широким спектром применения.

Среди таких областей следует особо отметить применение щавелевой кислоты и ее производных в качестве регуляторов роста растений. В этом направлении ранее были показаны результаты, в которых описаны стимулирующие свойства этой кислоты и ее функционально-замещенных производных. Так, в работах [17,18] отмечается, что щавелевая кислота и ее производные играют важную роль в регуляции роста и развития растений, участвуют в реакциях, влияющие как на биотические, так и на абиотические стрессы.

В работе [19] собраны и разработаны данные, указывающие на то, что оксалат кальция играет значительную и ранее непредвиденную роль в биохимии внеклеточного матрикса (ЕСМ) высших растений. Было показано, что гермин, давно известный как белковый маркер начала роста прорастающей пшеницы, а позже известный как ЕСМ белок представляет собой оксалаксоксидазу. Растворение оксалата кальция и индуцированная герминами деградация полученного растворимого оксалата может привести к высвобождению Ca²⁺ и H₂O₂, которые, как известно, играют центральную роль в биохимии ЕСМ у высших растений. Открытия об оксалате как источнике H₂O₂ дополняют современные представления Варнера о центральной роли H₂O₂ в развитии, дифференцировке, васкуляризации и сигнальных процессах высших растений.



гермин

Показано [20], что щавелевая кислота широко распространена в растениях и выполняет разнообразные физиологические функции. Было высказано предположение, что щавелевая кислота биосинтезируется в растениях тремя путями, а именно глиоксилатно-гликолятным, аскорбатным и оксалоацетатным. Разложение оксалата происходит путем окисления, декарбоксилирования и ацелирования. Кроме того, на накопление щавелевой кислоты влияют сорта растений и агрономические мероприятия.

Секреция оксалатов грибами дает множество преимуществ для их роста и колонизации субстратов [21]. Роль щавелевой кислоты в патогенезе заключается в подкислении тканей хозяина и секвестрации кальция из стенок клеток хозяина. Образование кристал-

лов оксалата кальция ослабляет клеточные стенки, тем самым позволяя полигалактуроназе быстрее осуществлять деградацию в результате синергетического ответа. Существует хорошая корреляция между патогенезом, вирулентностью и секрецией щавелевой кислоты. Растворимость почвенных питательных веществ достигается почвенными видами, когда катионы, освобожденные за счет оксалата, диффундируя в слои глины, повышают эффективную растворимость Al и Fe. Оксалат, сохраняющийся в гифальных матах микоризных видов, увеличивает доступность фосфатов и сульфатов. Образование кристаллов оксалата кальция обеспечивает резервуар кальция в экосистеме. Способность оксалата связывать двухвалентные катионы способствует детоксикации меди, что особенно заметно в древесине, консервированной солями меди. Оксалат играет уникальную роль в деградации лигноцеллюлозы древесногниющими базидиомицетами, действуя как низкомолекулярный агент, инициирующий гниение. Кроме того, у грибов белой гнили оксалат действует как потенциальный донор электронов для восстановления, катализируемого лигнин-пероксидазой, и хелатирует марганец, обеспечивая растворение Mn^{3+} из марганец-ферментного комплекса и, таким образом, стимулируя внеклеточную активность пероксидазы марганца. Обсуждаются биосинтез и деградация оксалатов.

В патенте [22] описан способ борьбы с патогенами с помощью фермента, продуцирующего оксалат, отдельно или в сочетании с токсичным белком, который может быть применен непосредственно к растению или продуцирован на нем микроорганизмами, или путем генетической модификации растения для получения фермента

Изучению роли щавелевой кислоты и ее производных в растительных организмах также посвящены исследования [23-29].

Учитывая вышесказанное, представлял интерес для проведения исследований в области изучения регуляторных свойств солей и амидных производных щавелевой кислоты в отношении семян некоторых сельскохозяйственных культур [30-32].

Для этой цели нами был осуществлен синтез полных и неполных солей, а также этаноламиновых комплексов щавелевой кислоты и приготовлены их растворы различной концентрации – 0,05, 0,01, 0,005, 0,001 и 0,0001 % и испытаны в качестве регуляторов роста кукурузы и гороха. Для сравнения были приготовлены растворы индолилуксусной кислоты, которая часто используется в качестве регулятора роста растений, в тех же концентрациях. В две чашки Петри помещали расчетное количество семян указанных растений, причем в одну из чашек добавляли дистиллированную воду, а в другую – приготовленные растворы анализируемых веществ. После нескольких дней наблюдений было замечено, что 0,001-0,0001 %-ные растворы производных щавелевой кислоты способствуют интенсивному росту обоих видов семян и наблюдается прирост как корневой, так и наземной части растений. Установлено, что в случае солей полные соли щавелевой кислоты обладают более выраженным ростовым свойством по сравнению с кислыми солями, однако в обоих случаях наблюдается увеличение роста семян.

Кроме того, нами установлено, что неполный амид щавелевой кислоты оказывает более сильное влияние на рост семян гороха по сравнению с полным амидом этой кислоты.

Таким образом, можно сделать заключение, что соли и амидные производные щавелевой кислоты обладают ярко выраженным регуляторным свойством в процессе созревания семян гороха и кукурузы. В связи с этим, они были рекомендованы в качестве стимуляторов роста этих растений в сельскохозяйственной практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pat. 4981963. US. 1988. Method of preparation of oxalic acid esters and amides / Messina G., Sechi G., Lorenzoni L., Chessa G. /
2. Pat. 2052800T3. ES. 1989. Method of preparation of oxalic acid esters and amides / Messina G., Sechi G., Lorenzoni L., Chessa G. /
3. Pat. 102442925A. CN. 2010. Preparation method of oxalic acid amide esters and salts thereof
4. Pat. 2609380A. US. 1949. Amido-amide derivatives of oxalic acid and processes of preparing the same / Goldstein H., Clary S. /
5. Pat. 8691740B2. US. 2010. Oxalic acid bis-amides or amide-ester as friction modifiers in lubricants / Vickerman R., Sacsomando D. /
6. Pat. 2010096321A1. WO. Oxalic acid bis-amides or amide-ester as friction modifiers in lubricants / Vickerman R., Sacsomando D. /
7. Georgiadis, T. Solid-Phase Synthesis of an Oxalic Acid Amide Library / T. Georgiadis, N. Baikdur, M. Player // J. Comb. Chem. - 2004. - V. 6. - N. 2. - Pp. 224-229
8. Petiunin, G.P. Amides and hydrazides of oxalic acid. XXVI. The synthesis and properties of N-R-oxamoylanthranilic acids / G.P. Petiunin, V.A. Bulgakov // Pharm. Zh. - 1973. - V. 26. - N. 6. - Pp. 21-24
9. Chernykh, V.P. Amides and hydrazides of oxalic acid. XX. Substituted amides and heterylidene hydrazides of 4-N-acyl-(heteryl)-sulfamoyloxanilic acids / V.P. Chernykh, N.N. Valyashko, T.S. Dshan-Temirova // Pharmaceutical Chemistry Journal. - 1973. - V. 6. - N. 1. - Pp. 426-428
10. Zou, Y-Q. Synthesis of oxalamides by acceptorless dehydrogenative coupling of ethylene glycol and amines and the reverse hydrogenation catalyzed by ruthenium / Y-Q. Zou, Q. Zhou, Y. Posner // Chemical Science. - 2020. - V. 27. - N. 11. - Pp. 7188-7193
11. Petiunin, A. Oxalic acid amides and hydrazides. XXIX. The synthesis and properties of N-R-substituted amides of benzylsulfonyloxamic acid / A. Petiunin, V.P. Chernykh, I.P. Bannyi // Pharm. Zh. - 1975. - N. 2. - Pp. 26-29
12. Razuvaeva, V.P. Amides and hydrazides of oxalic acid. XXV. Synthesis and analgesic activity of esters of N-(4-antipyril)-oxaminic acid / V.P. Razuvaeva, T.P. Pastikhova, G.P. Petiunin // Pharm. Zh. - 1977. - V. 32. - N. 1. - Pp. 49-51
13. Pat. 3639249A. US. 1967. Bis-oxalic acid ester amides for use as ultraviolet stabilizers / Luethi Ch., Biland H.R., Duennenberger M. /
14. Mod, R. Preparation and properties of oxalic acid salts of C₁₈ saturated and unsaturated fatty amides / R. Mod, F. Mange, E.I. Skau // Journal of the American Oil Chemists Society. - 1973. V. 50. - N. 4. - Pp. 126-128
15. Martinho, L. Passerini Reaction to Access α -Hydroxy Amides by Facile Decarbonylation/Decarboxylation of Oxalic Acid / L. Martinho, T.P. Rosalba, C.K. Andrade // European Journal of Organic Chemistry. - 2022. - N 48. - Pp. 1199-1204
16. Ismayilov, T.A. Synthesis of amides with monoethanolamine of amber and oxalic acid and research of their bactericide properties / T.A. Ismayilov, S.S. Suleymanova, S.B. Asadova // Nature and Science. - 2019. - N 1. - Pp. 38-44
17. Pengfei, L. Oxalate in Plants: Metabolism, Function, Regulation, and Application / L. Pengfei, L. Chuntan, Y. Luo // J. Agricult. Food Chem. - 2022. - V. 70. - N. 51. - Pp. 16037-16049

- 18.Libert B. Oxalate in crop plants / B. Libert, V. Franceschi // J. Agricult. Food Chem. - 1987. - V. 35. - N. 6. - Pp. 926-938
- 19.Lane, B.G. Oxalate, germin, and the extracellular matrix of higher plants / B.G. Lane // FASEB (Federeation of American Societies of Experimental Biology) Journal. - 1994. – V. 8. - N. 3. - Pp. 294-301
- 20.Cai, X. The oxalic acid in plants: biosynthesis, degradation and its accumulation regulation (in Chinese) / X. Cai, X. Chenxi, X.L. Wang // Plant Physiology Journal. - 2015. - V. 51. - N 3. – Pp. 267-272
- 21.Dutton, M. Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment / M. Dunton, Ch. Evans // Canadian Journal of Microbiology. - 1996. - V. 42. - N 9. - Pp .196-203
- 22.Pat. 20060014641A1. US. 2006. Pathogen control with an oxalate (oxalic acid) / Zaghmout Q. /
- 23.Kang, K. Oxalic Acid Inhibits Feeding Behavior of the Brown Planthopper via Binding to Gustatory Receptor Gr23a / K. Kang, M. Zhang, L. Yue // Cells. - 2023. - V. 12. - N. 5. - Pp. 771-776
- 24.Tran, D. A role for oxalic acid generation in ozone-induced signalling in *Arabidopsis cells* / D. Tran, T. Kadono, M. Molas // Plant Cell Environ. - 2013. - V. 36. - N 3. - Pp. 569-578
- 25.El-Shabrawi, H. Humic and Oxalic Acid Stimulates Grain Yield and Induces Accumulation of Plastidial Carbohydrate Metabolism Enzymes in Wheat Grown under Sandy Soil Conditions / H. El-Shabrawi, A. Bakry, M. Ahmed // Agricultural Sciences. - 2015. – V. 9. - N. 1. - Pp. 175-185
- 26.Ying, S. Effects of salt and alkali stress on growth, accumulation of oxalic acid, and activity of oxalic acid-metabolizing enzymes in *Kochia sieversiana* // S. Ying, X. Wang, S.F. Zhang / Biologia Plantarum. - 2016. - V. 60. - N 4. - Pp. 774-782
- 27.Soltys, A. The effects of salicylic acid, oxalic acid and chitosan on damping-off control and growth in Scots pine in a forest nursery / A. Soltys, M. Studnicki, G. Zawadzki // iForest. - 2020. - V. 13. - N. 5. - Pp. 441-446
- 28.Pat 6992045B2. US. 2001. Pesticide compositions containing oxalic acid. / Xiaodong X., Brinker R., Reynolds T., Abraham W., Graham J./
- 29.Gouveia C. Quantitation of Oxalates in Corms and Shoots of *Colocasia esculenta* (L.) Schott Under Drought Conditions / C. Gouveia, J-F. Teixeira // Acta Physiologiae Plantarum. - 2018. - V. 40. - N 214. - Pp. 1-11
- 30.Sultanova, J.F. Etanolaminlərin qeyri-üzvi komplekslərinin bitkilərin inkişafına stimullaşdırıcı rolünün tədqiqi / J.F. Sultanova, L.I. Aliyeva, D.Sh. Mammadov, A.G. Piraliyev // Abstracts of International Scientific Conference «Actual Problems of Modern Chemistry» dedicated to the 90-th anniversary of the academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes. - 2019. - October 2-4. - p. 299
- 31.Sultanova, J.F. Plant nutrients as an important environmentally friendly tool in the development of agriculture / J.F. Sultanova, F.A. Nabiyeu, G.A. Aliyeva // International scientific conference "Actual problems of modern natural and economic sciences". - Ganja. - 2023. - Pp. 19-21
- 32.Mammadov, Dzh.Sh. Исследование stimulatory action of some derivatives of malonic acid on the development of plants / D.Sh. Mammadov, F.A. Nabiyeu, F.D. Gambarova et al.

REFERENCES

1. Pat. 4981963. US. 1988. Method of preparation of oxalic acid esters and amides / Messina G., Sechi G., Lorenzoni L., Chessa G. /
2. Pat. 2052800T3. ES. 1989. Method of preparation of oxalic acid esters and amides / Messina G., Sechi G., Lorenzoni L., Chessa G. /
3. Pat. 102442925A. CN. 2010. Preparation method of oxalic acid amide esters and salts thereof
4. Pat. 2609380A. US. 1949. Amido-amide derivatives of oxalic acid and processes of preparing the same / Goldstein H., Clary S. /
5. Pat. 8691740B2. US. 2010. Oxalic acid bis-amides or amide-ester as friction modifiers in lubricants / Vickerman R., Sacsomando D. /
6. Pat. 2010096321A1. WO. Oxalic acid bis-amides or amide-ester as friction modifiers in lubricants / Vickerman R., Sacsomando D. /
7. Georgiadis, T. Solid-Phase Synthesis of an Oxalic Acid Amide Library / T. Georgiadis, N. Baikdur, M. Player // J. Comb. Chem. - 2004. - V. 6. - N. 2. - Pp. 224-229
8. Petiunin, G.P. Amides and hydrazides of oxalic acid. XXVI. The synthesis and properties of N-R-oxamoylanthranilic acids / G.P. Petiunin, V.A. Bulgakov // Pharm. Zh. - 1973. - V. 26. - N. 6. - Pp. 21-24
9. Chernykh, V.P. Amides and hydrazides of oxalic acid. XX. Substituted amides and heterylidene hydrazides of 4-N-acyl-(heteryl)-sulfamoyloxanilic acids / V.P. Chernykh, N.N. Valyashko, T.S. Dshan-Temirova // Pharmaceutical Chemistry Journal. - 1973. - V. 6. - N. 1. - Pp. 426-428
10. Zou, Y-Q. Synthesis of oxalamides by acceptorless dehydrogenative coupling of ethylene glycol and amines and the reverse hydrogenation catalyzed by ruthenium / Y-Q. Zou, Q. Zhou, Y. Posner // Chemical Science. - 2020. - V. 27. - N. 11. - Pp. 7188-7193
11. Petiunin, A. Oxalic acid amides and hydrazides. XXIX. The synthesis and properties of N-R-substituted amides of benzylsulfonyloxamic acid / A. Petiunin, V.P. Chernykh, I.P. Bannyi // Pharm. Zh. - 1975. - N. 2. - Pp. 26-29
12. Razuvaeva, V.P. Amides and hydrazides of oxalic acid. XXV. Synthesis and analgesic activity of esters of N-(4-antipyril)-oxaminic acid / V.P. Razuvaeva, T.P. Pastikhova, G.P. Petiunin // Pharm. Zh. - 1977. - V. 32. - N. 1. - Pp. 49-51
13. Pat. 3639249A. US. 1967. Bis-oxalic acid ester amides for use as ultraviolet stabilizers / Luethi Ch., Biland H.R., Duennenberger M. /
14. Mod, R. Preparation and properties of oxalic acid salts of C₁₈ saturated and unsaturated fatty amides / R. Mod, F. Mange, E.I. Skau // Journal of the American Oil Chemists Society. - 1973. V. 50. - N. 4. - Pp. 126-128
15. Martinho, L. Passerini Reaction to Access α -Hydroxy Amides by Facile Decarbonylation/Decarboxylation of Oxalic Acid / L. Martinho, T.P. Rosalba, C.K. Andrade // European Journal of Organic Chemistry. - 2022. - N 48. - Pp. 1199-1204
16. Ismayilov, T.A. Synthesis of amides with monoethanolamine of amber and oxalic acid and research of their bactericide properties / T.A. Ismayilov, S.S. Suleymanova, S.B. Asadova // Nature and Science. - 2019. - N 1. - Pp. 38-44
17. Pengfei, L. Oxalate in Plants: Metabolism, Function, Regulation, and Application / L.

- Pengfei, L. CHuntan, Y. Luo // J. Agricult. Food Chem. - 2022. - V. 70. - N. 51. - Pp. 16037-16049
- 18.Libert B. Oxalate in crop plants / B. Libert, V. Franceschi // J. Agricult. Food Chem. - 1987. - V. 35. - N. 6. - Pp. 926-938
- 19.Lane, B.G. Oxalate, germin, and the extracellular matrix of higher plants / B.G. Lane // FASEB (Federeation of American Societies of Experimental Biology) Journal. - 1994. – V. 8. - N. 3. - Pp. 294-301
- 20.Cai, X. The oxalic acid in plants: biosynthesis, degradation and its accumulation regulation (in Chinese) / X. Cai, X. Chenxi, X.L. Wang // Plant Physiology Journal. - 2015. - V. 51. - N 3. – Pp. 267-272
- 21.Dutton, M. Oxalate production by fungi: its role in pathogenicity and ecology in the soil environment / M. Dunton, Ch. Evans // Canadian Journal of Microbiology. - 1996. - V. 42. - N 9. - Pp .196-203
- 22.Pat. 20060014641A1. US. 2006. Pathogen control with an oxalate (oxalic acid) / Zaghmout Q. /
- 23.Kang, K. Oxalic Acid Inhibits Feeding Behavior of the Brown Planthopper via Binding to Gustatory Receptor Gr23a / K. Kang, M. Zhang, L. Yue // Cells. - 2023. - V. 12. - N. 5. - Pp. 771-776
- 24.Tran, D. A role for oxalic acid generation in ozone-induced signallization in *Ara-bidopsis cells* / D. Tran, T. Kadono, M. Molas // Plant Cell Environ. - 2013. - V. 36. - N 3. - Pp. 569-578
- 25.El-Shabrawi, H. Humic and Oxalic Acid Stimulates Grain Yield and Induces Accumulation of Plastidial Carbohydrate Metabolism Enzymes in Wheat Grown under Sandy Soil Conditions / H. El-Shabrawi, A. Bakry, M. Ahmed // Agricultural Sciences. - 2015. – V. 9. - N. 1. - Pp. 175-185
- 26.Ying, S. Effects of salt and alkali stress on growth, accumulation of oxalic acid, and activity of oxalic acid-metabolizing enzymes in *Kochia sieversiana* // S. Ying, X. Wang, S.F. Zhang / Biologia Plantarum. - 2016. - V. 60. - N 4. - Pp. 774-782
- 27.Soltys, A. The effects of salicylic acid, oxalic acid and chitosan on damping-off control and growth in Scots pine in a forest nursery / A. Soltys, M. Studnicki, G. Zawadzki // iForest. - 2020. - V. 13. - N. 5. - Pp. 441-446
- 28.Pat 6992045B2. US. 2001. Pesticide compositions containing oxalic acid. / Xiaodong X., Brinker R., Reynolds T., Abraham W., Graham J./
- 29.Gouveia C. Quantitation of Oxalates in Corms and Shoots of *Colocasia esculenta* (L.) Schott Under Drought Conditions / C. Gouveia, J-F. Teixeira // Acta Physiologiae Plantarum. - 2018. - V. 40. - N 214. - Pp. 1-11
- 30.Sultanova, J.F. Etanolaminlərin qeyri-üzvi komplekslərinin bitkilərin inkişafına stimullaşdırıcı rolunun tədqiqi / J.F. Sultanova, L.I. Aliyeva, D.Sh. Mammadov, A.G. Piralıyev // Abstracts of International Scientific Conference «Actual Problems of Modern Chemistry» dedicated to the 90-th anniversary of the academician Y.H. Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes. - 2019. - October 2-4. - p. 299
- 31.Sultanova, J.F. Plant nutrients as an important environmentally friendly tool in the development of agriculture / J.F. Sultanova, F.A. Nabiyev, G.A. Aliyeva // International scientific conference "Actual problems of modern natural and economic sciences". - Ganja. - 2023. - Pp. 19-21

32. Mammadov, Dzh.Sh. Исследование stimulatory action of some derivatives of malonic acid on the development of plants / D.Sh. Mammadova, F.A. Nabiyev, F.D. Gambarova et al. // Proceedings. Natural and technical sciences series. - 2023. - N 1. - Pp. 35-42

ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СВОЙСТВ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

© Султанова Джамиля Фахрад гызы

Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования Азербайджана докторант, н.с. лаборатории «Биологически активные природные соединения», djamasultanova23@gmail.com, Баку

Аннотация. Название щавелевой кислоты происходит от того факта, что ранние исследователи выделили ее из цветковых растений рода *Oxalis*, широко известных как кислица. Она встречается в природе во многих продуктах питания и имеет следующие физико-химические показатели: молярная масса 90, плотность 1,90 г/см³, температура плавления 189-191⁰С. Она имеет более кислотную силу, чем уксусная одноосновная карбоновая кислота. Многие виды почвенных грибов выделяют щавелевую кислоту, что приводит к большей растворимости катионов металлов, увеличению доступности определенных питательных веществ в почве и может привести к образованию кристаллов оксалата кальция. В этой работе нами рассмотрены биологически активные свойства щавелевой кислоты и ее производных.

Ключевые слова: щавелевая кислота, оксалаты, кислотность, дигидраты, биологически активные свойства, почвенные грибы.

INVESTIGATION OF BIOLOGICAL ACTIVITY PROPERTIES OF OXALIC ACID AND ITS DERIVATIVES

© Sultanova Jamila Fakhrad

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

Annotation. The name oxalic acid comes from the fact that early researchers isolated it from flowering plants of the genus *Oxalis*, commonly known as oxalis. It is found naturally in many foods and has the following physical and chemical characteristics: molar mass 90, density 1.90 g/cm³, melting point 189-191⁰С. It has more acidic strength than acetic monocarboxylic acid. Many species of soil fungi produce oxalic acid, which results in greater solubility of metal cations, increased availability of certain nutrients in the soil, and can lead to the formation of calcium oxalate crystals. In this work, we examined the biologically active properties of oxalic acid and its derivatives.

Key words: oxalic acid, oxalates, acidity, dihydrates, biologically active properties, soil fungi.

Щавелевая кислота является простейшим представителем дикарбоновых кислот алифатического ряда. Эта кислота и ее соли (оксалаты) находят широкое применение в промышленности и сельском хозяйстве. Щавелевая кислота входит в состав некоторых продуктов для отбеливания зубов. Около 25% производимой щавелевой кислоты используется в качестве протравы в процессах крашения. Она также используется в отбеливателях, особенно для балансовой древесины, пробки, соломы, тростника, перьев, а также для удаления ржавчины и других чистящих средств, в разрыхлителе и в качестве третьего реагента в приборах для анализа кремнезема. Щавелевая кислота используется некоторыми пчеловодами в качестве средства против паразитического клеща *varroa*.

Щавелевая кислота обладает высокой биологической активностью и в представленной работе нами рассмотрены результаты исследований в области изучения биоактивности щавелевой кислоты. Так, в работе [1] металлические противоопухолевые препараты с гетероциклическими лигандами, такие как новые комплексы АМІ (аминометилимидазол) $[Pd(AMI)Cl_2]$ (1), $[Cu(AMI)L_1]$ (2) и $[Cu(AMI)L_2 \cdot 2H_2O]$ (3) где L_1 = оксалат и L_2 = малонат, были синтезированы и охарактеризованы методами элементного анализа, масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье, ультрафиолетово-видимой спектроскопии и термического анализа. Цитотоксичность комплексов АМІ по сравнению с цисплатином оценивали с помощью МТТ-теста (3-[4,5-диметилтиазол-2-ил]2,5дифенилтетразолий бромид) с линиями клеток рака молочной железы (MCF-7) и шейки матки (HeLa). После обработки этих клеток значения IC_{50} комплексов АМІ в течение 48 часов уровни малонового диальдегида и активность каталазы использовали для оценки окислительного стресса, антиоксидантную активность оценивали с помощью метода удаления радикалов DPPH, кометные анализы оценивали повреждение ДНК, а фрагментацию ДНК оценивали с использованием гель-электрофорез. *In vitro* антимикробную активность оценивали с помощью дисково-диффузионного метода. Результаты противораковой активности показали, что значения IC_{50} (полумаксимальная ингибирующая концентрация) комплекса 1, 2 и 3 против раковых клеток MCF-7 и HeLa составляют $0,156 \pm 0,0006$, $0,125 \pm 0,001$, $0,277 \pm 0,002$ мкМ соответственно для клеток MCF-7. и $0,222 \pm 0,0005$, $0,126 \pm 0,0009$, $0,152 \pm 0,001$ мкМ соответственно для клеток HeLa. Второй комплекс продемонстрировал сильную противораковую активность в отношении клеток MCF-7 и HeLa. Исследование параметров окислительного стресса показало, что уровни малонового диальдегида повышались в линиях раковых клеток, обработанных комплексами, по сравнению с необработанными клетками. Активность каталазы снижалась в клетках, обработанных хелатом палладия. Результаты анализа удаления радикалов DPPH показали, что комплекс один был более сильным антиоксидантом в клетках MCF-7 и HeLa, чем другие комплексы со значениями SC_{50} $227,5 \pm 0,28$ и $361 \pm 1,2$ мкл/мл соответственно. Результаты кометного анализа показали, что второй комплекс вызвал значительные повреждения ДНК в обработанных раковых клетках MCF-7 и HeLa. Антимикробные анализы выявили комплекс 3 как наиболее эффективный. Комплексы меди обладают лучшей противогрибковой активностью в отношении *A. flavus*, чем комплекс палладия. Авторы пришли к выводу, что комплекс 2 является наиболее активным в обоих типах клеток и может быть оценен как клинически полезный препарат для лечения рака молочной железы. Значимость настоящего исследования – синтез противоопухолевых препаратов, содержащих гетероциклические лиганды, таких как новые комплексы АМІ, и изучение их биологической активности.

В исследовании [2] использованы стебли *Bridelia stipularis* (L.) Blume, традиционно используемого этническими сообществами в Сабах, Малайзия, которые были исследованы на предмет его химического состава, общего содержания флавоноидов (TFC) и общего фенольного состава (TPC) с помощью газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с использованием гексана, хлороформа и этилового спирта в качестве растворителей для экстракции, галловая кислота и кверцетин в качестве внутренних стандартов. Антиоксидантную активность *in vitro* (AA) определяли с помощью анализа удаления радикалов 1,1-дифенил-2-пикрилгидразина (DPPH) с использованием *трет*-бутил-1-гидрокситолуола (ВНТ) в качестве сравнительного лекарственного средства. Профилирование ГХ-МС показало наличие 1-додеканола (40,917%), щавелевой кислоты, циклобутил-октадецилового эфира (24,985%), 1-октанола, 2-нитро (12,424%), бензальдегид, 2,4-диметил- (9,583%), 4-тридеканола (6,359%) и нонилового эфира азотной кислоты (5,616%) в качестве основных компонентов. TPC ($224,62 \pm 0,08$ мг QE/г) Сообщалось, что TFC ($160,48 \pm 0,08$ мг GAE/г) был самым высоким для наиболее полярного растворителя, то есть этилацетата. Антиоксидантное *in vitro* исследование показало самое высокое значение IC₅₀ для этилацетата (2,15 мг/мл), содержащего хлороформ (1,19 мг/мл) и гексан (0,89 мг/мл), что свидетельствует о том, что полярные растворители являются хорошими экстракционными растворителями для выявления улавливания свободных радикалов.

Смешаннолигандные металлокомплексы синтезированы из щавелевой кислоты с основанием Шиффа, а основание Шиффа получено из триметоприма и ацетилацетона в работе [3]. Синтезированные комплексы относятся к типу $[M(L_1)(L_2)]$, где металл M представляет собой Ni(II), Cu(II), Cr(III) и Zn(II), L₁ соответствует триметоприму. ((Z)-4-((4-амино-5-(3,4,5-триметоксибензил)пиримидин-2-ил)имино)пентан-2-он) в качестве первого лиганда, а L₂ представляет собой оксалат-анион в качестве второго лиганда. Характеризацию полученных соединений проводили с помощью элементного анализа, молярной проводимости, магнитных измерений, ¹H-ЯМР, ¹³C-ЯМР, ИК-Фурье и ультрафиолетово-видимого (УФ-Вид) спектральных исследований. Записанные инфракрасные данные подкреплены расчетами теории функционала плотности (DFT). Также зарегистрированные и рассчитанные ИК-спектры комплексов позволяют предположить, что координационное основание Шиффа представляет собой бидентатный лиганд с комплексами Cu и Ni и тридентатный лиганд с комплексами Co, Cr и Zn. Электронные структуры комплексов были исследованы с помощью расчетов DFT, показавших несколько степеней энергетических зазоров HOMO-LUMO между комплексами. Комплексы были изучены на предмет их активности взаимодействия с ДНК. Синтезированный лиганд и его металлокомплексы оценены на антимикробные свойства в отношении бактериальных штаммов *Bacillus subtilis* (G+), *Enterobacter cloacae* (G-) и *Staphylococcus aureus* (G+). Рассмотренные в данной работе комплексы проявили хорошую антимикробную активность

Растущий интерес к зеленой косметике оказывает большое влияние на косметический рынок, к включению функциональных возможностей экстрактов или замене синтетических ингредиентов с натуральными [4]. Тем не менее, природные вещества, содержащиеся в этих продуктах, необходимо оценивать на предмет их эффективности, химической характеристики и токсичности. Это исследование определило химический профиль и оценило токсичность экстрактов стебля (S) и листьев (L) *Hancornia speciosa* Gomes, полученных с помощью аппарата Сокслета (SOX) и экстракция с помощью ультразвука (США). Гидроэтанольные (70%) экстракты готовили из стебля и листьев *H. speciosa*, в ре-

зультате чего получают экстракт стебля Сокслета, экстракт стебля ультразвуком, экстракт листьев Сокслета, экстракт листьев ультразвука. Химическую характеристику экстрактов проводили фитохимическим скринингом и соединения идентифицировали с помощью анализа ГХ-МС. Тест на токсичность был анализирован в концентрациях 50, 250 и 500 мкг/мл с использованием тестов *Allium cepa* и *Artemia salina*. Фитохимический анализ выявил флавоноиды, дубильные вещества и сапонины, а анализом ГХ-МС обнаружены лупеол, гентриаконтан, ундекановая кислота, фриделан-3-он и потенциально токсичное вещество, известное как щавелевая кислота. Тест на токсичность показал низкие генотоксические и антимуtagenные индексы экстрактов *H. speciosa*. Полученные данные позволяют предположить, что самыми безопасными экстрактами в косметических препаратах были экстракты Сокслета, экстракт стебля и экстракт листьев Сокслета, тогда как наиболее токсичным экстрактом был экстракт листьев ультразвука.

В монографии [5] широко освещаются материалы исследований в области применения щавелевой кислоты в биологии и медицине.

Ограниченное использование химических нематцидов привело к разработке экологически безопасных альтернатив. Культуральный фильтрат *Aspergillus niger* F22 был высокоактивен в отношении *Meloidogyne incognita* с выраженной смертностью молодежи второй стадии (J2s) и ингибированием вылупления яиц [6]. Нематцидный компонент был идентифицирован как щавелевая кислота с помощью анализа органических кислот и газовой хроматографии-масс-спектрологии (ГХ-МС). Воздействие щавелевой кислоты в концентрации 2 ммоль/л приводило к 100% смертности молодежи через 1 день после обработки и подавляло вылупление яиц на 95,6% через 7 дней после обработки. Щавелевая кислота продемонстрировала аналогичную нематцидную активность против *M. hapla*, но не была высокотоксичной для *Bursaphelenchus xylophilus*. Гриб инкубировали на твердой среде и высушенную культуру использовали для приготовления состава в виде смачивающегося порошка (WP) в качестве активного ингредиента. Два состава WP, F22-WP10 (а.и. 10%) и щавелевая кислота-WP8 (а.и. 8%), были приготовлены с использованием твердой культуры F22 и щавелевой кислоты. На поле, естественно зараженном *M. incognita*, применение смеси F22-WP10 + щавелевая кислота-WP8 в 1000- и 500-кратных разведениях значительно снижало образование галлов на корнях растений арбуза на 58,8 и 70,7% соответственно по сравнению с необработанным контролем. Эффективность контроля заболевания смесью F22-WP10 + щавелевая кислота-WP8 была значительно выше, чем у химического нематцида Сунчунтан (30% фостиазат). Эти результаты позволяют предположить, что *A. niger* F22 можно использовать в качестве микробного нематцида для борьбы с заболеванием галловых нематод.

Бинарные моноядерные комплексы лиганда основания Шиффа 1,4-ди(гидроксibenзилиден)тиосемикарбазида (H₂L) и ионов переходных металлов Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Fe(III) получали в присутствии различных молярных соотношениях LiOH. Бинарные комплексы реагируют с 8-гидроксихинолином (8-НОqu) и щавелевой кислотой (H₂Ox) с образованием смешанно-лигандных комплексов [7]. Разнолигандные комплексы были приготовлены с использованием LiOH в различных молярных соотношениях. Термические исследования исследовали стабильность смешанных лигандов в их комплексах, поскольку изолированные термические продукты также содержат смешанные лиганды. Все бинарные и смешанно-лигандные комплексы имеют октаэдрическую конфигурацию, за исключением [CuHL]Cl и [ZnL], которые имеют плоскочувратную геометрию. Базо-

вый лиганд Шиффа (H₂L) координируется с центральным атомом металла как нейтральный, моноанионный и/или дианионный тетраденатный лиганд ONNO в бинарных комплексах и в комплексах со смешанными лигандами. Смешанный лиганд 8-НО₉с ведет себя как нейтральный или моноанионный бидентатный лиганд. Оксалатный лиганд координируется как дианионный бидентат или мостиковый бидентатный лиганд по отношению к ионам Fe (III). Все комплексы и соответствующие термические продукты были выделены, а их структура выяснена с помощью элементного анализа, проводимости, ИК- и электронных спектров поглощения, магнитных моментов, измерений ¹H-ЯМР и ТГ-ДСК, а также с помощью масс-спектропии. Свободный лиганд H₂L и его металлокомплексы проявили более высокую антибактериальную активность, чем некоторые исследованные антибиотики: доксициллин, сульперазон, септрин, цефобид, нитрофурантион и эритромицин.

Был разработан экологичный и очень быстрый метод расщепления биологических морских образцов в глубоком эвтектическом растворителе холинхлорид-щавелевая кислота под воздействием микроволнового излучения [8]. Эти образцы затем были использованы для определения Cu, Fe, Ni и Zn методом оптико-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES). Ключевые параметры, влияющие на извлечение аналитов, были исследованы и оптимизированы с использованием сертифицированного эталонного материала по рыбьему белку (DORM-3). Особенности метода пробоподготовки включают: а) микроволновое растворение образцов в глубоком эвтектическом растворителе при атмосферном давлении всего за 20 с, б) добавление 7,0 мл HNO₃ (2,0 М) к охлажденному раствору, в) центрифугирование, фильтрация и разбавление раствора до заданного объема перед анализом методом ICP-OES. Критерий Стьюдента (P = 0,05) показал отличное соответствие полученных результатов сертифицированным значениям, извлечение всех элементов составило более 96,1%. Предложенный метод успешно применен при определении аналитов в морских пробах (тканях мышц и печени рыб, макроводорослях). Для сравнения также использовали традиционный метод кислотного разложения. Простота методики, высокая эффективность экстракции, короткое время анализа, отсутствие концентрированных кислот и окислителей, использование безопасных и недорогих компонентов характеризуют высокий потенциал предлагаемого метода для рутинного анализа следов металлов в биологических пробах.

Целью исследования [9] было определение полного химического состава восьми различных сортов цельных семян конопли и восьми образцов коммерческих очищенных семян конопли. Авторы также оценили фенольные профили и антиоксидантные свойства.

цитотоксические и противомикробные свойства гидрометанольных экстрактов семян. Цельные семена конопли содержат гораздо больше клетчатки, чем очищенные семена конопли, которые содержат больше жира и белка. Сахароза и раффиноза были наиболее в изобилии растворимые сахара, а лимонная и щавелевая кислоты были наиболее распространенными органическими кислотами. В гидрометанольных экстрактах семян конопли авторы обнаружили фенольные кислоты, феруловую кислоту-гексозид и сиреневую кислоту. Все экстракты семян конопли проявляли лучшую антиоксидантную активность, чем экстракты семян конопли, очищенных от шелухи, особенно в TBARS-анализе. Также наблюдалась цитотоксическая активность в отношении клеток NCI-H460. Экстракты очищенных семян конопли проявляли антибактериальную активность, особенно в отношении *Bacillus cereus*, *Listeria monocytogenes* и *Enterococcus faecalis*, и в меньшей степени противогрибковую активность.

В работе [10] описано несколько методов определения щавелевой кислоты или оксалатов в растениях. Эти методы включают реакцию индол-щавелевой кислоты, титрование KMnO_4 , быстрое каталитическое восстановление щавелевой кислотой с использованием пирокатехинового фиолетового (PCV)/бромфенолового синего/виктория-синего и т. д. В настоящем исследовании эти методы используются для определения щавелевой кислоты и сравнения их чувствительности, простоты и точности. Было замечено, что уравнение регрессии с $R_2=0,898$ составляло $Y=13,93X + 0,315$ для реагента индола и с $R_2=0,890$, $Y=-0,042X + 0,29$ для реакции пирокатехин-дихромата. А для реакции с дихроматом бромфенолового синего с $R_2=0,876$ было получено уравнение $\log \Delta A = 0,373C + 0,694$. Калибровочный график для метода с синим Викторией был линейным, а уравнение регрессии имело $\log (A_i/A_j) = 0,291B + 0,348$ с коэффициентом корреляции 0,915. Гравиметрический метод определения щавелевой кислоты, т.е. титрование KMnO_4 , $R_2= 0,997$, дал уравнение $Y= 0,278X + 0,111$. Описан новый метод определения щавелевой кислоты с использованием KMnO_4 . Он показал согласованность результатов по сравнению с ранее принятыми методами. Калибровочный график для этого метода был линейным, а уравнение регрессии составляло $\Delta A = 0,966C - 0,027$ с коэффициентом корреляции 0,983. Все эти методы были использованы для определения щавелевой кислоты из одного и того же экстракта сухих листьев *портулака огородного L.* В результате наблюдений было замечено, что гравиметрический метод и описанный новый метод оказываются чувствительными и более точными. На основании этих наблюдений делается вывод, что гравиметрический метод оценки щавелевой кислоты является последовательным и точным, но требует много времени и трудоёмкости по сравнению со спектрофотометрическими методами. Метод с реакцией индол-щавелевая кислота оказывается чувствительным при микроконцентрациях щавелевой кислоты. Методы реакции бромфенол/ПХВ-дихромат, по-видимому, чувствительны к температуре. Новый метод, описанный при окислении KMnO_4 , оказался простым, чувствительным и более точным по сравнению с другими методами.

Виды растений широко потребляются во всем мире. Растительные матрицы сложны и содержат биологически активные соединения с фармакологическими и/или токсикологическими эффектами. Например, щавелевая кислота или оксалат — это метаболит, присутствующий в высоких концентрациях у разных видов растений. Его потребление может вызвать кратковременные и долгосрочные почечные осложнения, особенно если концентрация в плазме $\geq 0,8-2,5$ мкмоль·л⁻¹ и концентрация в моче $\geq 20-30$ мг 0,24 ч⁻¹. Люди, предрасположенные к почечным осложнениям (например, люди с неинфекционными хроническими заболеваниями – НИЗ), используют виды лекарственных растений в качестве вспомогательной терапии. Настоящее исследование представляет собой комплексный обзор основных аналитических методов количественного определения щавелевой кислоты в видах растений, потребляемых человеком.

Отмечается [11], что щавелевая кислота преимущественно идентифицирована с помощью хроматографических методов в более чем 140 видах растений, представляющих пищевой и медицинский интерес. Суммарная концентрация щавелевой кислоты/оксалата колебалась от необнаруженной до 6,2 г на 100 г сухого растительного вещества. Присутствие щавелевой кислоты в растениях вызывает беспокойство из-за ее роли в развитии или обострении проблем с почками. Эта обеспокоенность привела к значительным научным исследованиям по этой теме. Однако большинству исследований не хватает комплексного и обоснованного методологического описания.

Грибы *Basidiomycota* отряда *Polyporales* предназначены для разложения валежной древесины и древесных остатков и, таким образом, играют решающую роль в деградации органического вещества и круговороте углерода в лесных экосистемах [12]. Разлагающие древесину виды *Polyporales* включают грибы как белой, так и бурой гнили в зависимости от способа гниения древесины. В то время как грибы белой гнили способны атаковать и разлагать все биополимеры лигноцеллюлозы, виды бурой гнили в основном вызывают разрушение полисахаридов древесины с незначительной модификацией лигниновых единиц. Биохимический механизм гниения древесины бурой гнилью до сих пор неясен и предполагает сочетание неферментативных реакций окисления и углеводоактивных ферментов. Поэтому для анализа процессов грибковой бурой гнили необходим связующий подход. Авторы работы изучали бурую гниль *Polyporales* вида *Fomitopsis pinicola*, следя за характером роста мицелия и активностью ферментов и генерируя метаболиты вместе с Fe^{3+} -восстанавливающей активностью, способствующей Фентону, в течение 3 месяцев в погруженных культурах с добавлением еловой древесины. Ферментативная активность по разложению гемицеллюлозы, целлюлозы, белков и хитина была продемонстрирована тремя финскими изолятами *F. pinicola*. Отмечались значительная секреция щавелевой кислоты и снижение pH. Было обнаружено накопление ароматических соединений и метаболитов в культурах грибов, при этом некоторые метаболиты обладали Fe^{3+} -восстанавливающей активностью. Таким образом, *F. pinicola* демонстрирует характер сильного роста мицелия, приводящего к активной выработке углеводно- и белково-активных ферментов, а также стимулированию биохимии Фентона. Полученные результаты указывают на «тонкую настройку» на уровне видов грибов и различия в биохимических реакциях, приводящие к типу гниения древесины, вызываемому бурой гнилью.

Tilletia indica провоцирует болезнь Карнальской головки (КВ) у пшеницы. На сегодняшний день невозможно создать сорт пшеницы, устойчивый к КВ, из-за отсутствия потенциальных биомаркеров, связанных с патогенностью/вирулентностью, для скрининга устойчивых генотипов пшеницы [13]. Настоящее исследование проведено с целью сравнения протеомов высоко(TiK) и низковирулентных (TiP) изолятов *T. indica*. Двадцать одно белковое пятно, постоянно наблюдаемое как положительно регулируемое/дифференцированное в протеоме TiK, было выбрано для идентификации с помощью MALDI-TOF/TOF. Идентифицированные последовательности показали гомологию с белками грибов, играющими важную роль в инфицировании растений и выживании патогенов, включая реакцию на стресс, адгезию, проникновение грибов, инвазию, колонизацию, деградацию стенки клетки-хозяина, путь передачи сигнала. Эти результаты были интегрированы с последовательностью генома *T. indica* для идентификации гомологов потенциальных белков, связанных с патогенностью/вирулентностью. Белок, идентифицированный в изоляте TiK как малатдегидрогеназа, которая превращает малат в оксалоацетат, который является предшественником щавелевой кислоты. Щавелевая кислота является ключевым фактором патогенности фитопатогенных грибов. Эти результаты были подтверждены метаболическим профилем изолятов *T. indica* на основе ГХ-МС, что показало, что щавелевая кислота была идентифицирована исключительно в изоляте TiK. Таким образом, комплексные подходы приводят к выявлению факторов патогенности/вирулентности, которые дадут представление о патогенных механизмах грибов и помогут в разработке эффективных стратегий борьбы с заболеваниями.

В патенте [14] предлагаются композиция щавелевой кислоты или оксалата и способ лечения теплокровных животных, включая людей и домашних животных, которые включают по меньшей мере одну терапевтически эффективную форму щавелевой кислоты или оксалата и другого функционально-замещенного производного щавелевой кислоты. Композиция также может содержать фармацевтически приемлемый носитель или разбавитель терапевтически эффективной формы щавелевой кислоты или оксалата.

Эктопаразитический клещ *Varroa destructor* (Acari, Varroidae) – один из наиболее опасных вредителей меда пчелы *Apis mellifera* L., (Hymenoptera, Apidae) по всему миру [15]. Это связано со смертью миллионов семей и несколько акарицидов используются пчеловодами для борьбы с *V. destructor*. Цель исследования была направлена на определение возможных негативных эффектов двух акарицидов флювалината, синтетического соединения и щавелевой кислоты, натурального вещества, измеряемое путем измерения ацетилхолинэстеразы (АХЭ) и активности глутатион-S-трансфераз (GST) у вновь появившихся рабочих пчел, кормилиц и собирателей *A. Меллифера интермисса*. Две группы по пять ульев в каждой были обработаны этими акарицидами, а одна группа была не обработана в качестве контроля. Данные показали, что флювалинат приводил к увеличению активности GST и снижению активности АСhЕ и выкармливанию пчел по сравнению с контролем. У пчел-фуражиров ферментативная активность была одинаковы у всех групп медоносных пчел. Однако щавелевая кислота не оказывает существенного влияния на АХЭ и GST деятельность пчел-вылетчиков, пчел-кормилиц и пчел-фуражиров.

Исследования биологической активности щавелевой кислоты и ее производных также были осуществлены в работах [16-30]. Результаты этих исследований показывают, что щавелевая кислота является важным компонентом растительных экстрактов, поскольку входит в состав многих растений. Производные этой кислоты обладают хорошими антимикробными и антифунгальными свойствами, что позволяет рекомендовать их в качестве местных антисептических препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fahmy, H.M. Study of novel bidentate heterocyclic amine-based metal complexes and their biological activities: cytotoxicity and antimicrobial activity evaluation / H.M. Fahmy, F. Abdel-Rahman, A. El-Sayed, A. El-Sherif // BMC Chemistry. - 2023. - Vol. 17. - Pp. 78-86
2. Yusufzai, S. GC-MS Analysis of Chemical Constituents and in vitro Antioxidant Activity of the Organic Extracts from the Stem of *Bridelia stipularis* / S. Yusufzai, M. Shaheen Khan, E. Hanry, M. Rafatullah // Sains Malaysiana. - 2019. - Vol. 48. - N 5. - Pp. 999-1009
3. Abdalrazaq, E. Synthesis, DFT Calculations, DNA Interaction, and Antimicrobial Studies of Some Mixed Ligand Complexes of Oxalic Acid and Schiff Base Trimethoprim with Various Metal Ions / F. Abdalrazaq, A.Q. Jbarah, T.A. Al-Noor, G. Shinain // Indonesian Journal of Chemistry. - 2022. - Vol. 22. - N 5. - Pp. 146-154
4. Panontin, J.F. Chemical characterization and toxicological analyses of hydroalcoholic extracts from the stem and leaves of mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) as a guide for the development of green cosmetics / J/F. Panontin, R.P. Neres, N. Fernandes, E. Scapin // Journal of Medicinal Plant Research. - 2021. - Vol. 15. - N 8. - Pp. 366-379
5. Hodkingson, A. Oxalic acid in biology and medicine / A. Hodkingson // Academic Press. - 1977. - 325 p.

6. Jang, J-Y. Biological Control of *Meloidogyne incognita* by *Aspergillus niger* F22 Producing Oxalic Acid / J-Y. Jang, Y-H. Choi, T-S. Shin, T-H. Kim // PLOS ONE. - 2016. - Vol. 11. - N 6. - Pp. 156230-156237
7. Mashaly, M. Mixed-Ligand Complexes of a Schiff Base, 8-Hydroxyquinoline and Oxalic Acid with Cu(II), Ni(II), Zn(II), and Fe(III) Ions: Pyrolytic Products and Biological Activities / M. Mashaly, Z.H. Abd-Elwahab, A.A. Faheim // Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry. - 2004. - Vol. 34. - N 2. - Pp. 233-268
8. Ghanemi, K. Ultra-fast microwave-assisted digestion in choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, Ni and Zn in marine biological samples / K. Ghanemi, M-A. Navidi, M.F. Fallah-Mehriardi, A.D. Sohrab // Analytical Methods. - 2014. - N 6. - Pp. 1774-1781
9. Alonso-Esteban, J. Chemical composition and biological activities of whole and de-hulled hemp (*Cannabis sativa L.*) seeds / J. Alonso-Esteban, A. Pinela, R.C. Caihelia, M. Sokovi // Food Chemistry. - 2022. - Vol. 374. - Pp. 131754-131762
10. Naik, V. Methodology in determination of oxalic acid in plant tissue – a comparative approach / V. Naik, N. Patil, V.T. Aparadh, B.A. Karadge // Journal of Herbal Medicine. - 2014. - N 2. - Pp. 341-349
11. Caldas, O. Methodologies for determining oxalic acid in plant species consumed by humans: An integrative review / O. Caldas, B. Filho, C.S. Magalhaes, C. Almeida // Journal of Herbal Medicine. - 2023. - Vol. 40. - Pp. 100682-100688
12. Shah, F. Polyporales Brown Rot Species *Fomitopsis pinicola*: Enzyme Activity Profiles, Oxalic Acid Production, and Fe³⁺-Reducing Metabolite Secretion / F. Shah, T. Mali, T.K. Lundell // Applied and Environmental Microbiology. - 2018. - Vol. 84. - N 8. - Pp. 2346-2352
13. Pandev, V. Integrated proteomics, genomics, metabolomics approaches reveal oxalic acid as pathogenicity factor in *Tilletia indica* inciting Karnal bunt disease of wheat / V. Pandev, M. Singh, P. Dinesh, A. Kimar // Scientific Reports. - 2018. - Vol. 8. - Pp. 7826-7835
14. Pat. 6133317A. US. 1996. Oxalic acid or oxalate composition and method of treatment / Hart F.J./
15. Rouibi, A. Risks assessment of two acaricides (fluvalinate and oxalic Acid) in *Apis mellifera intermissa* (Hymenoptera, Apidae): Acetylcholinesterase and glutathione S-transferase activities / A. Rouibi, W-F. Bouchema, W. Loucif-Ayad, M. Achou // Journal of Entomology and Zoology Studies. - 2016. - Vol. 4. - N 2. - Pp. 503-508
16. Hasan, M.U. Oxalic acid: A blooming organic acid for postharvest quality preservation of fresh fruit and vegetables / M.U. Hasan, Z. Dingh, H.M. Shoaib, J. Kaur // Postharvest Biology and Technology. - 2023. - Vol. 206.- Pp. 112574-112579
17. Kwak, A-M. Oxalic Acid from *Lentinula edodes* Culture Filtrate: Antimicrobial Activity on Phytopathogenic Bacteria and Qualitative and Quantitative Analyses / A-M. Kwak, I-K. Lee, Y-L. Sang, B-S. Yun // Mycobiology. - 2016. - Vol. 44. - N 4. - Pp. 338-342
18. Kumar, R. Use of succinic & oxalic acid in reducing the dosage of colistin against New Delhi metallo-β-lactamase-1 bacteria / R. Kumar, B. Chandar, M. Parani // Indian J. Med. Res. - 2018. - Vol. 147. - N 1. - Pp. 97-101
19. El-Rahman, A. Soluble Concentrate Formulation of Oxalic Acid and N-Acetyl-L-Cysteine: Potential of Use in Controlling *Ralstonia solanacearum* / A. El-Rahman, M. Tahany // Journal of Plant Protection and Pathology. - 2020. - Vol. 11. - N 9. - Pp. 427-434
20. Bezuglyi, P.A. Synthesis and biological activity of oxalic acid β-N¹-arylsulfonylhydrazide N-*o*-carboxyphenylamides / P.A. Bezuglyi, V.P. Chernykh, S.M.

Drogovoz, A.I. Bereznyakova // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. - 1979. - Vol. 13. - Pp.811-814

21.Selasteen, D. In vitro study of antimicrobial and antioxidant activities of oxalic acid-derived bioactive chelating agent / D. Selasteen, A. Cecil Rai // *Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research*. - 2019. - Vol. 12. - N 2. - Pp. 423-427

22.Obaid, Sh. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Mixed Ligand Metal Salts Complexes with Various Ligands / Sh. Obaid, J.A. Al-Hamdani // *Journal of Physics: Conference Series*, Volume 1660, 1st International Conference on Pure Science (ISCPS-2020). - 2020. - University of Kufa, Najaf, Iraq. - Pp. 14-16

23.Hodgkinson, A. Determination of Oxalic Acid in Biological Material / A. Hodgkinson // *Clinical Chemistry*. - 1970. - Vol. 16. - N 7. - Pp. 547-557

24.Mashevskaya, M.S. Synthesis of oxalic acid arylidenehydrazides and their biological activity / M.S. Mashevskaya, V.E. Kolla, F.V. Nazmetdinov, A.N. Plaksina // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. - 1991. - Vol.25. - pp. 83-85

25.Kwak, A. Antimicrobial Activity of Organic Acid, Oxalic Acid from Cultural Filtrate of *Lentilula edodes* / A. Kwak, Y. Haelin, F. Jeong, Y. Bongsik // *Korean Society of Mushroom Science*. - 2017. - N 120. - Pp. 66-71

26.Sharma, D. Influence of oxalic and malic acids in chickpea leaf exudates on the biological activity of CryIAc towards *Helicoverpa armigera* / D. Sharma, H.C. Rao // *Journal of Insect Physiology*. - 2013. - Vol. 59. - Pp. 394-399

27.Muthuselvi, C. Growth and Characterization of Oxalic Acid Doped with Tryptophan Crystal for Antimicrobial Activity / C. Muthuselvi, A. Arunkumar, G. Rajaperumal // *Der Chimica Sinica*. - 2013. - Vol. 7. - N 4. - Pp. 55-62

28.Bikkina, S. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene / S. Bikkina, K. Kawamura, Y. Miyazaki, F. Pingqing // *Geophysical Research Letters*. - 2014. - Vol.41. - N 10. - Pp. 3649-3657

29.Hatem, A. Synthesis of some Heterocyclic Compounds derived from oxalic acid and evaluation The Biological activity for some of them / A. Harem // *Magistr degree thesis*. - 2008. - Pp. 190

30.Nakata, A. Oxalic acid biosynthesis is encoded by an operon in *Burkholderia glumae* / A. Nakata, H.Cixin // *FEMS Microbiology Letters*. - 2010. - Vol. 304. - N 2. - Pp. 177-182

REFERENCES

1.Fahmy, H.M. Study of novel bidentate heterocyclic amine-based metal complexes and their biological activities: cytotoxicity and antimicrobial activity evaluation / H.M. Fahmy, F. Abdel-Rahman, A. El-Sayed, A. El-Sherif // *BMC Chemistry*. - 2023. - Vol. 17. - Pp. 78-86

2.Yusufzai, S. GC-MS Analysis of Chemical Constituents and in vitro Antioxidant Activity of the Organic Extracts from the Stem of *Bridelia stipularis* / S. Yusufzai, M. Shaheen Khan, E. Hanry, M. Rafatullah // *Sains Malaysiana*. - 2019. - Vol. 48. - N 5. - Pp. 999-1009

3.Abdalrazaq, E. Synthesis, DFT Calculations, DNA Interaction, and Antimicrobial Studies of Some Mixed Ligand Complexes of Oxalic Acid and Schiff Base Trimethoprim with Various Metal Ions / F. Abdalrazaq, A.Q. Jbarah, T.A. Al-Noor, G. Shinain // *Indonesian Journal of Chemistry*. - 2022. - Vol. 22. - N 5. - Pp. 146-154

4. Panontin, J.F. Chemical characterization and toxicological analyses of hydroalcoholic extracts from the stem and leaves of mangabeira (*Hancornia speciosa* Gomes) as a guide for the development of green cosmetics / J.F. Panontin, R.P. Neres, N. Fernandes, E. Scapin // *Journal of Medicinal Plant Research*. - 2021. - Vol. 15. - N 8. - Pp. 366-379
5. Hodkinson, A. Oxalic acid in biology and medicine / A. Hodkinson // *Academic Press*. - 1977. - 325 p.
6. Jang, J-Y. Biological Control of *Meloidogyne incognita* by *Aspergillus niger* F22 Producing Oxalic Acid / J-Y. Jang, Y-H. Choi, T-S. Shin, T-H. Kim // *PLOS ONE*. - 2016. - Vol. 11. - N 6. - Pp. 156230-156237
7. Mashaly, M. Mixed-Ligand Complexes of a Schiff Base, 8-Hydroxyquinoline and Oxalic Acid with Cu(II), Ni(II), Zn(II), and Fe(III) Ions: Pyrolytic Products and Biological Activities / M. Mashaly, Z.H. Abd-Elwahab, A.A. Faheim // *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*. - 2004. - Vol. 34. - N 2. - Pp. 233-268
8. Ghanemi, K. Ultra-fast microwave-assisted digestion in choline chloride–oxalic acid deep eutectic solvent for determining Cu, Fe, Ni and Zn in marine biological samples / K. Ghanemi, M-A. Navidi, M.F. Fallah-Mehriardi, A.D. Sohrab // *Analytical Methods*. - 2014. - N 6. - Pp. 1774-1781
9. Alonso-Esteban, J. Chemical composition and biological activities of whole and dehulled hemp (*Cannabis sativa* L.) seeds / J. Alonso-Esteban, A. Pinela, R.C. Caihelia, M. Sokovi // *Food Chemistry*. - 2022. - Vol. 374. - Pp. 131754-131762
10. Naik, V. Methodology in determination of oxalic acid in plant tissue – a comparative approach / V. Naik, N. Patil, V.T. Aparadh, B.A. Karadge // *Journal of Herbal Medicine*. - 2014. - N 2. - Pp. 341-349
11. Caldas, O. Methodologies for determining oxalic acid in plant species consumed by humans: An integrative review / O. Caldas, B. Filho, C.S. Magalhaes, C. Almeida // *Journal of Herbal Medicine*. - 2023. - Vol. 40. - Pp. 100682-100688
12. Shah, F. Polyporales Brown Rot Species *Fomitopsis pinicola*: Enzyme Activity Profiles, Oxalic Acid Production, and Fe³⁺-Reducing Metabolite Secretion / F. Shah, T. Mali, T.K. Lundell // *Applied and Environmental Microbiology*. - 2018. - Vol. 84. - N 8. - Pp. 2346-2352
13. Pandev, V. Integrated proteomics, genomics, metabolomics approaches reveal oxalic acid as pathogenicity factor in *Tilletia indica* inciting Karnal bunt disease of wheat / V. Pandev, M. Singh, P. Dinesh, A. Kimar // *Scientific Reports*. - 2018. - Vol. 8. - Pp. 7826-7835
14. Pat. 6133317A. US. 1996. Oxalic acid or oxalate composition and method of treatment / Hart F.J./
15. Rouibi, A. Risks assessment of two acaricides (fluvalinate and oxalic Acid) in *Apis mellifera intermissa* (Hymenoptera, Apidae): Acetylcholinesterase and glutathione S-transferase activities / A. Rouibi, W-F. Bouchema, W. Loucif-Ayad, M. Achou // *Journal of Entomology and Zoology Studies*. - 2016. - Vol. 4. - N 2. - Pp. 503-508
16. Hasan, M.U. Oxalic acid: A blooming organic acid for postharvest quality preservation of fresh fruit and vegetables / M.U. Hasan, Z. Dingh, H.M. Shoaib, J. Kaur // *Postharvest Biology and Technology*. - 2023. - Vol. 206.- Pp. 112574-112579
17. Kwak, A-M. Oxalic Acid from *Lentinula edodes* Culture Filtrate: Antimicrobial Activity on Phytopathogenic Bacteria and Qualitative and Quantitative Analyses / A-M. Kwak, I-K. Lee, Y-L. Sang, B-S. Yun // *Mycobiology*. - 2016. - Vol. 44. - N 4. - Pp. 338-342

- 18.Kumar, R. Use of succinic & oxalic acid in reducing the dosage of colistin against New Delhi metallo- β -lactamase-1 bacteria / R. Kumar, B. Chandar, M. Parani // Indian J. Med. Res. - 2018. - Vol. 147. - N 1. - Pp. 97-101
- 19.El-Rahman, A. Soluble Concentrate Formulation of Oxalic Acid and N-Acetyl-L-Cysteine: Potential of Use in Controlling *Ralstonia solanacearum* / A. El-Rahman, M. Tahany // Journal of Plant Protection and Pathology. - 2020. - Vol. 11. - N 9. - Pp. 427-434
- 20.Bezuglyi, P.A. Synthesis and biological activity of oxalic acid β -N¹-arylsulfonylhydrazide N-*o*-carboxyphenylamides / P.A. Bezuglyi, V.P. Chernykh, S.M. Drogovoz, A.I. Bereznyakova // Pharmaceutical Chemistry Journal. - 1979. - Vol. 13. - Pp.811-814
- 21.Selasteen, D. In vitro study of antimicrobial and antioxidant activities of oxalic acid-derived bioactive chelating agent / D. Selasteen, A. Cecil Rai // Asian Journal of Pharmaceutical and Clinical Research. - 2019. - Vol. 12. - N 2. - Pp. 423-427
- 22.Obaid, Sh. Synthesis, Characterization and Biological Activity of Mixed Ligand Metal Salts Complexes with Various Ligands / Sh. Obaid, J.A. Al-Hamdani // Journal of Physics: Conference Series, Volume 1660, 1st International Conference on Pure Science (ISCPS-2020). - 2020. - University of Kufa, Najaf, Iraq. - Pp. 14-16
- 23.Hodgkinson, A. Determination of Oxalic Acid in Biological Material / A. Hodgkinson // Clinical Chemistry. - 1970. - Vol. 16. - N 7. - Pp. 547-557
- 24.Mashevskaya, M.S. Synthesis of oxalic acid arylidenehydrazides and their biological activity / M.S. Mashevskaya, V.E. Kolla, F.V. Nazmetdinov, A.N. Plaksina // Pharmaceutical Chemistry Journal. - 1991. - Vol.25. - pp. 83-85
- 25.Kwak, A. Antimicrobial Activity of Organic Acid, Oxalic Acid from Cultural Filtrate of *Lentilula edodes* / A. Kwak, Y. Haelin, F. Jeong, Y. Bongsik // Korean Society of Mushroom Science. - 2017. - N 120. - Pp. 66-71
- 26.Sharma, D. Influence of oxalic and malic acids in chickpea leaf exudates on the biological activity of CryIAC towards *Helicoverpa armigera* / D. Sharma, H.C. Rao // Journal of Insect Physiology. - 2013. - Vol. 59. - Pp. 394-399
- 27.Muthuselvi, C. Growth and Characterization of Oxalic Acid Doped with Tryptophan Crystal for Antimicrobial Activity / C. Muthuselvi, A. Arunkumar, G. Rajaperumal // Der Chimica Sinica. - 2013. - Vol. 7. - N 4. - Pp. 55-62
- 28.Bikkina, S. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene / S. Bikkina, K. Kawamura, Y. Miyazaki, F. Pingqing // Geophysical Research Letters. - 2014. - Vol.41. - N 10. - Pp. 3649-3657
- 29.Hatem, A. Synthesis of some Heterocyclic Compounds derived from oxalic acid and evaluation The Biological activity for some of them / A. Harem // Magistr degree thesis. - 2008. - Pp. 190
- 30.Nakata, A. Oxalic acid biosynthesis is encoded by an operon in *Burkholderia glumae* / A. Nakata, H.Cixin // FEMS Microbiology Letters. - 2010. - Vol. 304. - N 2. - Pp. 177-182

ПРИМЕНЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ В АСИММЕТРИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

© Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу оглу (а), Гаджиева Гюльсум Энвер гызы (b), Аюбов Ильгар Гаджи оглу (с)

(а) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, доктор химических наук, профессор, зав. лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений», eldar_mamedbeyli@mail.ru, Баку

(b) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, кандидат химических наук, доцент, вед. н.с. лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений», gulsum.mete@mail.ru, Баку

(с) Институт Нефтехимических процессов Министерства Науки и Образования, доктор химических наук, доцент, главный н.с. лаборатории «Циклоолефины», ilgar.ayyubov@mail.ru, Баку

Аннотация. Хиральные комплексы различных металлов находят широкое применение в качестве катализаторов в реакциях асимметрического синтеза. Одним из такого типа катализаторов являются хиральные комплексы алюминия. Имеется весьма широкий ряд научных сообщений о применении хиральных комплексов алюминия в асимметрических реакциях алкилирования, диенового синтеза, аминотетилирования, циклоконденсации и других процессах. В этой работе рассмотрены результаты исследований в области применения хиральных комплексов алюминия в асимметрическом синтезе, а также показаны результаты собственных исследований автора.

Ключевые слова: хиральные комплексы алюминия, реакция асимметрического синтеза, оптическая активность, энантиоселективность, диастереоизомеры

APPLICATION OF CHIRAL COMPLEXES OF ALUMINUM IN ASYMMETRIC SYNTHESIS

© Mammadbayli Eldar Huseynqulu (a), Hajiyeva Gulsum Anvar (b), Ayyubov Ilgar Haji (c)

(a) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, doctor of chemical sciences, professor, head of laboratory «Study of antimicrobial properties and bio-damages», eldar_mamedbeyli@mail.ru, Baku

(b) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, candidate of chemical sciences, docent, leading researcher of laboratory «Study of antimicrobial properties and biodamages», gulsum.mete@mail.ru, Baku

(c) Institute of Petrochemical Processes of Ministry of Science and Education, doctor of chemical sciences, docent, main scientific researcher of laboratory «Cycloolefins», ilgar.ayyubov@mail.ru, Baku

Abstract. Chiral complexes of various metals are widely used as catalysts in asymmetric synthesis reactions. One of this type of catalysts are chiral aluminum complexes. There is a very wide range of scientific reports on the use of chiral aluminum complexes in asymmetric reactions of alkylation, diene synthesis, aminomethylation, cyclocondensation and other processes. This work reviews the results of research in the field of application of chiral aluminum complexes in asymmetric synthesis, and also shows the results of the author's own research.

Key words: chiral aluminum complexes, asymmetric synthesis reaction, optical activity, enantioselectivity, diastereoisomers.

Хиральные катализаторы находят широкое применение в реакциях асимметрического синтеза. Среди таких соединений наибольшее использование получили хиральные комплексы металлов, в частности алюминия. В этом исследовании нами рассмотрены результаты исследований в области применения хиральных комплексов алюминия в качестве катализаторов различных асимметрических реакций. Так, в работе [1] комплексы BINOL-алюминий были успешно использованы в качестве медиаторов и катализаторов в асимметричных перегруппировках Байера-Виллигера циклобутанов. Хорошая энантиоселективность была достигнута только с 15 мол.% выбранной хиральной кислоты Льюиса. Полученные энантиомерные избытки никогда ранее не достигались в таких катализируемых металлами реакциях Байера-Виллигера.

В присутствии каталитического количества комплекса (сален)Al(III)Cl реакция α -изоцианоацетамидов с альдегидами дает соответствующие 5-аминооксазолы с хорошими выходами и энантиоселективностью [2].

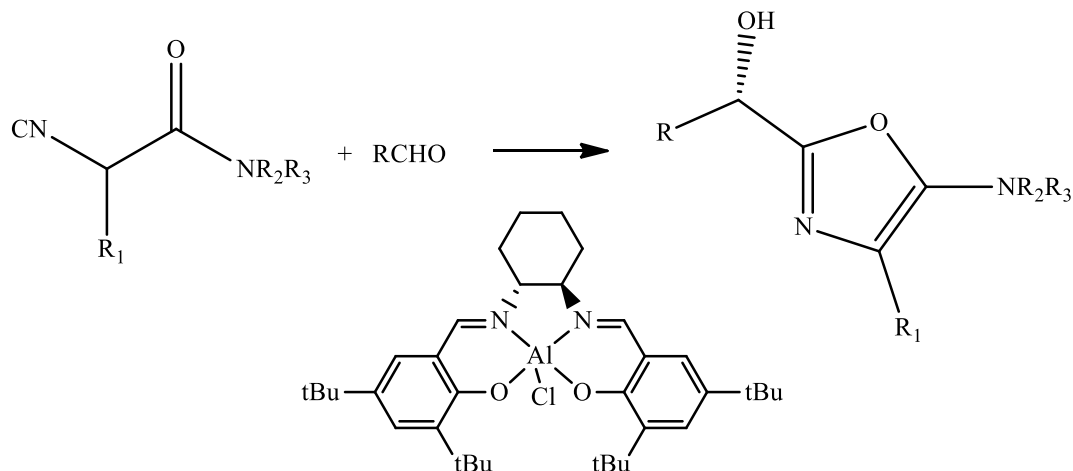


Схема 1. Асимметрическая реакция α -изоцианоацетамидов с альдегидами в присутствии комплекса (сален)Al(III)Cl

Применение хиральных алюминиевых катализаторов в асимметричной реакции Дильса-Альдера, присоединения Михаэля, 1,3-диполярного циклоприсоединения, енового типа, гидрофосфинилирования, цианозилирования, аллилирования, гидрирования, перегруппировки Кляйзена, алкилирования Фриделя-Крафтса, альдольной реакция и т.д. были подробно рассмотрены в работе [3].

Хиральные комплексы алюминия использованы в качестве катализаторов стереоселективного синтеза *цис*-5-замещенных 2-оксазолин-4-карбоксилатов из альдольной реакции оксазола и альдегидов [4]. Диастереоселекция *цис*-продукта находится в диапазоне 3:1–50:1, а энантиоселективность варьируется от 92–99% для реакций с 25 исследованными

ми ароматическими альдегидами.

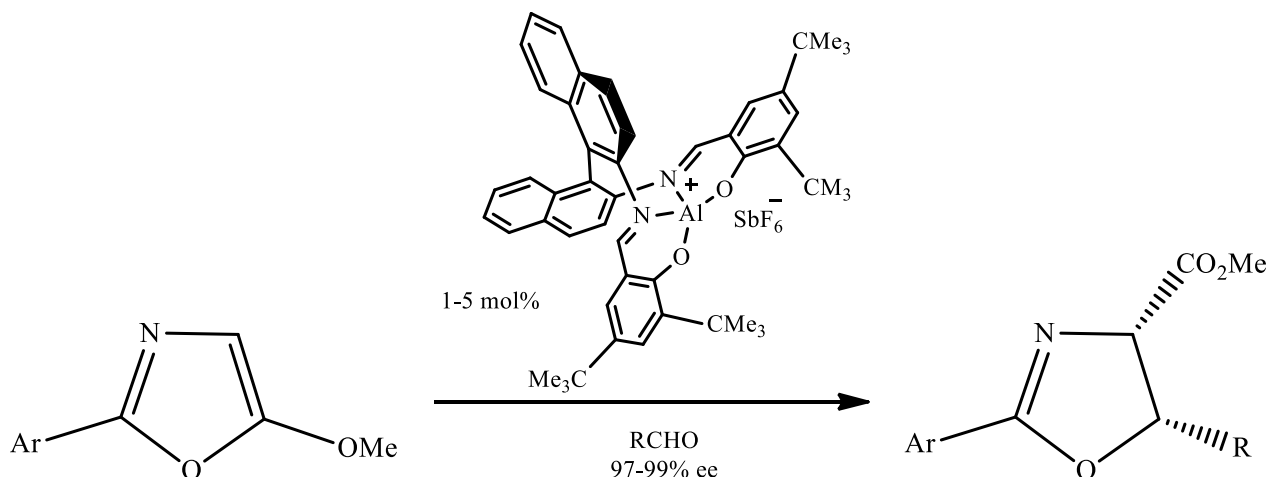


Схема 2. Асимметрическая альдольная реакция оксазола и альдегидов в присутствии хирального комплекса алюминия

Ряд хиральных комплексов алюминия с металлом был синтезирован с использованием хиральных катаных лигандов. Реактивность исследования демонстрируют важность объемности алкоксидов и сложной хиральности для индукции агрегации катализатора [5]. Он был использован в циклической полимеризации сложного эфира с раскрытием кольца (ROP). Было обнаружено, что для ROP \square -Cl энантиоочищенные катализаторы превосходят рацемическую смесь катализаторов, поскольку рацемическая смесь приводит к более низкой активности гетеродимерных каталитических частиц и снижению скорости полимеризации. В случае L-LA один каталитический энантиомер оказался наиболее активным из ряда и превосходил как другой энантиомер, так и соответствующий ахиральный катализатор. Наблюдалась очень высокая активность и выше до 9200 эквивалентов L-LA полимеризовались за 4,5 мин при 150 °C с TOF > 100 000 ч⁻¹ в промышленно значимых условиях. Анализ порядков катализаторов для этих реакций позволил выявить значимую зависимость между видообразованием катализатора и активностью, что позволило лучше понять как видообразование катализатора, так и активность каждого каталитического вида, участвующего в процессе получения циклического сложного эфира. РОП с использованием хиральных алюминиевых катализаторов.

Хотя применение катионных комплексов алюминия в катализе широко исследовано, включение катиона алюминия в хиральное окружение изучено меньше [6]. В данном исследовании C_2 -симметричный хиральный тетракоординационный катион алюминия, несущий два хиральных лиганда, производных аминспирта, был получен из коммерчески доступных исходных материалов в две стадии. Высокая кислотность Льюиса превышающая кислотность $B(C_6F_5)_3$, была подтверждена экспериментом по конкурентному связыванию. Предварительные исследования каталитической активности катионного комплекса алюминия показали, что четырехкоординатный катион алюминия эффективен для достижения высокой конверсии во всех случаях. Однако наличие лабильной связи N–Al снижает энантиоселективность процесса активации.

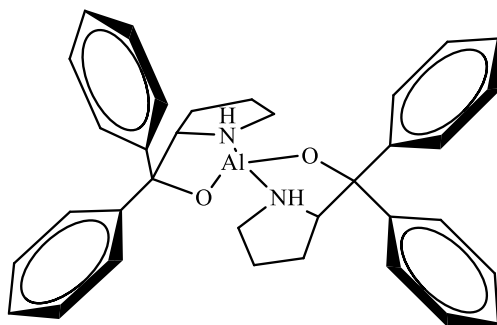


Схема 3. Структура хирального тетракоординационного катиона алюминия

В работе [7] были идентифицированы три ключевых фактора образования четко определенных хиральных низкокоординированных катионов алкилалюминия: 1) основная цепь стерически затрудненного бис(оксазолинового) лиганда; 2) объемистый алкильный заместитель в металлическом центре; 3) использование слабокоординирующего растворителя.

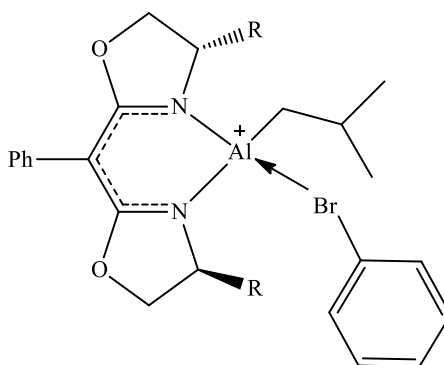


Схема 4. Структура хирального катиона алкилалюминия

Катионы алкилалюминия продемонстрировали высокую кислотность по Льюису и способность катализировать сложные органические превращения, однако соответствующий хиральный катализатор практически не документирован. В этой работе сообщается о генерации ряда слабо сольватированных или стабилизированных основанием Льюиса алкилалюминиевых катионных комплексов, несущих хиральные бис(оксазолиновые) лиганды. Было обнаружено, что увеличение стерических препятствий в основной цепи лиганда и алюминиевом центре значительно увеличивает стабильность комплекса. В эксперименте Гутмана-Беккета и расчете сродства к фторид-иону эти комплексы демонстрируют кислотность Льюиса, превышающую $B(C_6F_5)_3$ и зарегистрированный тетракоординированный катион алюминия. Предварительные каталитические исследования показали, что катализаторы на основе катионов алюминия могут эффективно способствовать гидроборированию кетона и гидросилилированию неактивированного олефина, несмотря на то, что были получены лишь низкие значения *e.e.* В обзоре [8] освещаются последние достижения в исследованиях алюмоорганических комплексов в катализе. Многие фундаментальные превращения могут осуществляться с помощью алюминиевых катализаторов, такие как гидроборирование, гидроаминирование, сополимеризация и реакции CO_2 -внедрения, гидросилилирование и гидроацетиленирование карбодиимидов. Недавние исследования в этой области показали, что эти системы обладают чрезвычайной каталитической активностью, недороги, достаточно распространены и экологически чисты.

Легкодоступные хиральные комплексы алюминия являются эффективными и энантиоселективными катализаторами фосфоальдольной реакции в аэробных условиях [9]. Хиральные комплексы алюминия с основаниями Шиффа являются эффективными и при-

годными для повторного использования катализаторами энантиоселективной фосфоальдольной реакции в аэробных условиях, достигая энантиобогащения до 50%.

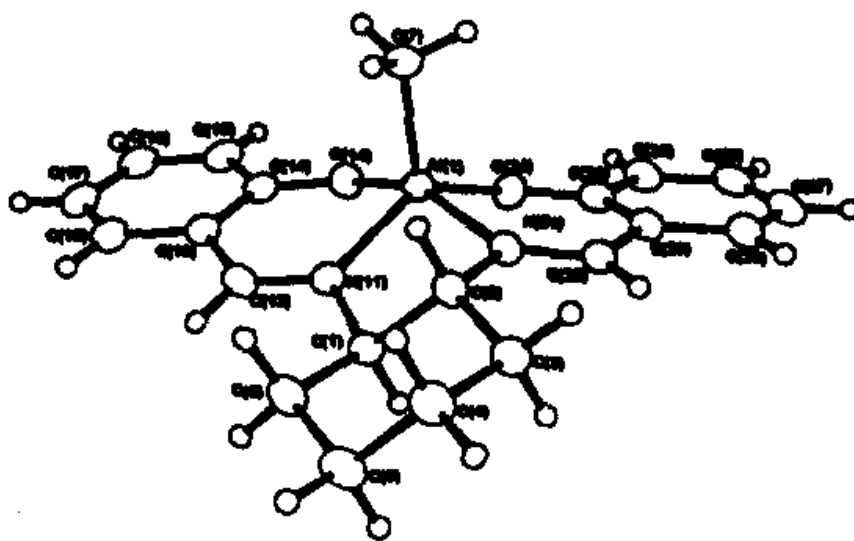


Схема 5. Структура хиральных комплексов алюминия для фосфоальдольной реакции

В работах [9, 10] хиральный алюминиевый катион использован в качестве катализатора в реакции получения с 2-функционально-замещенных индолов.

Исследована реакционная способность триэтилалюминия по отношению к салцилальдиминсульфонамидам, в результате чего были получены четко определенные комплексы путем последовательного протонолиза двух связей Al–C пролигандом [11]. Эти комплексы в сочетании с ахиральным анилиновым *N*-оксидом катализируют асимметрическое присоединение триметилсилилцианида к широкому спектру альдегидов, обладая хорошей активностью и энантиоселективностью (до 91% *e.e.*). Наблюдалось включение бензальдегидного субстрата в амидную связь Al–N, что привело к дискуссиям о природе реальных активных частиц.

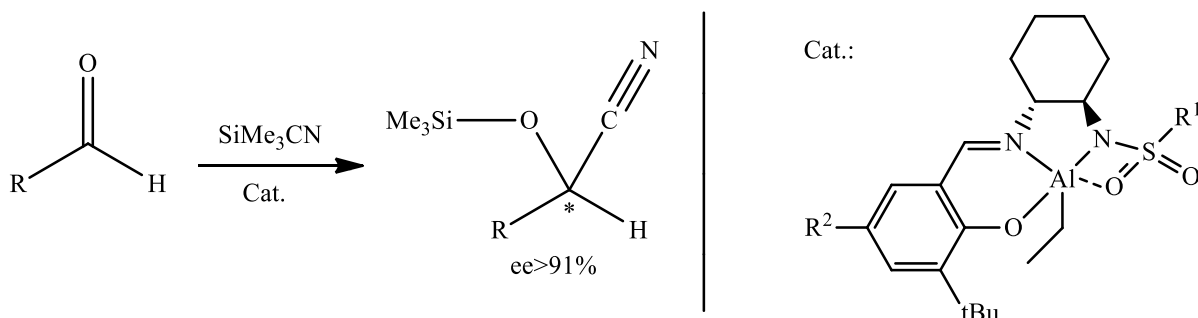


Схема 6. Асимметрическое присоединение триметилсилилцианидов к альдегидам в присутствии хиральных комплексов алюминия

Разработан высокоэффективный одностадийный подход к синтезу макромономеров с использованием модифицированных комплексов алюминия в качестве катализаторов полимеризации с раскрытием цикла (РОП) ϵ -капролактона и *D,L*-лактида [12]. Сообщается о синтезе, строении и каталитической активности широкого спектра алюминиево-селеновых комплексов, функционализированных ненасыщенным спиртом (HO(CH₂)₄OCH=CH₂). Рентгеноструктурные исследования выявили тетрагональную пирамидальную структуру. Среди полученных комплексов наибольшую активность в объемном ОВП ϵ -капролактона и *D,L*-лактида проявляет комплекс, который образует полиэффи-

ры с контролируемой молекулярной массой при низких соотношениях мономера к инициатору (M_n до 15000 г/моль), относительно высокие полидисперсности ($P \sim 1,8$) и высокие среднечисленные функциональные группы (F_n до 85%).

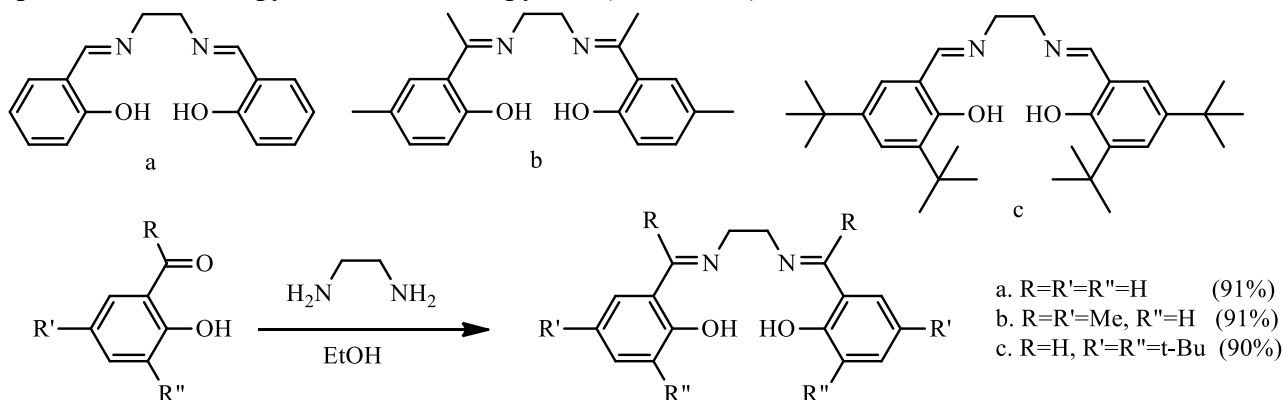


Схема 7. Синтез макромономеров в присутствии модифицированных хиральных комплексов алюминия

Детальное механистическое исследование выявило ступенчатый характер 1,3-арильного сдвига, который позволяет недавно обнаруженному нами Al^{3+} -катализируемому внедрению неактивированных алкинов в связь sp^2 - sp^3 C-C бензиловых спиртов [13]. Было обнаружено, что селективность в отношении продукта перегруппировки обусловлена продолжающейся координацией алюминиевого катализатора с перегруппировываемыми частицами, чему способствует обратимая фоновая реакция. Такое участие катализатора за пределами стадии ионизации является уникальным в области реакций, управляемых карбокатионами, и открывает возможность индуцированной катализатором хиральной индукции в будущем. Кроме того, исследование представляет собой редкий пример детального механистического анализа реакции, селективность по продукту которой меняется с увеличением конверсии.

Эффективность хиральных кислот Льюиса, полученных из $TiCl_4$ или $Al(Bu)_2Cl$ с хиральным хелатированием лигандов как катализаторов некоторых энантиоселективных реакций изучена в работе [14]. Реакция Дильса-Альдера между изопреном и метилакрилатом дала производное циклогексена с содержанием до 32% энантиомерного избытка (*e.e.*). Реакция 3-метилбутанала с аллилтриметилсиланом привела к 6-метилгепт-1-ен-4-олу с *e.e.* до 36%.

В работе [15] разработана новая высоко хемо- и энантиоселективная каталитическая гетеро-Дильса-Альдера реакция сопряженных диенов, содержащих аллильные связи C-H, с карбонильными соединениями; с использованием (*S*)-(-)-БИНОЛ- $AlMe$ (БИНОЛ = 1,1'-би-2-нафтол) в качестве катализатора. Показано, что простые сопряженные диены реагируют с глиоксилатными эфирами, образуя (*R*)-энантиомер гетеро-аддукта Дильса-Альдера в качестве основного продукта с *e.e.* до 97%.

Анализ научных исследований в области применения каталитических комплексов алюминия в реакциях диенового синтеза приведен в работе [16]. Показано применение синтезированных аддуктов в различных отраслях промышленности. Исследованы эффекты используемых катализаторов на стерео- и энантиоселективность реакций.

Обработка хирального оксаборолитина $AlBr_3$ в соотношении 1:1.3 приводит к

образованию комплекса, который является даже более мощным катализатором кислоты Льюиса, чем протонированный исходный комплекс для энантиоселективных реакций Дильса-Альдера [17]. Всего 4 мол.% катализатора требуется для достижения выходов и энантиомерной чистоты 90% в широком диапазоне ахиральных диенов и диенофилов. Лиганд, из которого получен катализатор, можно легко и с высокой эффективностью восстановить.

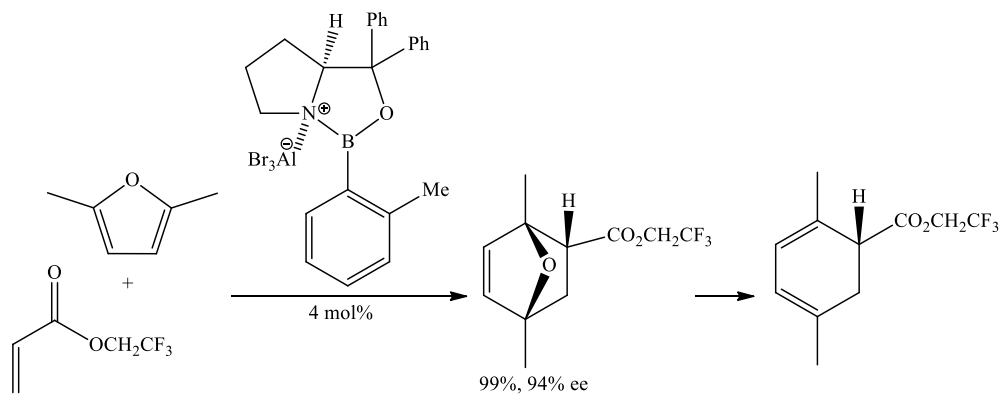


Схема 8. Реакция Дильса-Альдера в присутствии хиральных комплексов алюминия

Реакция Дильса-Альдера между циклопентадиеном и различными диенофилами (главным образом метакролеином) при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ катализировалась различными хиральными алкоголями алюминия [18]. Катализаторы были приготовлены реакцией EtAlCl_2 с несколькими семействами диолов (или их моноэфир-моноспиртовых производных). Наиболее энантиоселективным катализатором является диол-содержащий катализатор. Детальное исследование в этом случае проливает свет на экспериментальные параметры системы, особенно на воспроизводимое приготовление катализатора. Удалось достичь энантиомерного избытка до 86% (по экзо-циклоаддукту). Предложены ориентировочные структуры переходного состояния реакции.

Исследован эффект катализа кислотой Льюиса гетеро-реакции Дильса-Альдера между бензальдегидом и активированными диенами (например, диеном Данишефского) [19]. В этой работе авторы решили изучить ряд хиральных комплексов алюминия как потенциальных катализаторов гетеро-реакции Дильса-Альдера, чтобы лучше понять влияние на хиральную индукцию изменения стерического и электронного окружения иона металла. Результаты этого исследования позволили нам сделать вывод, что стерические эффекты в сфере координации лигандов и гиперкоординация вносят значительный вклад в оптический выход реакции. Оптимизация реакции завершилась синтезом гетеро-продукта Дильса-Альдера с выходом 99,4% *e.e.* и 97% выделенного продукта. На основании экспериментальных результатов обсуждается механизм гетеро-реакции Дильса-Альдера и постулируется, что гиперкоординация с хиральным алюминиевым кислотным центром Льюиса имеет важное значение для реакции.

Применение хиральных комплексов алюминия в реакциях диенового синтеза также рассматривалось в работах [20, 21].

Реакция Дильса-Альдера между (R)-(-)-метил (Z)-3-(4,5-дигидро-2-фенил-4-оксазолил)-2-пропеноатом и циклопентадиеном в присутствии одного эквивалента Et_2AlCl или BF_3 давала стереохимические результаты, противоположные тем, которые получены с одним эквивалентом EtAlCl_2 , SnCl_4 или

TiCl₄. Энергетическая минимизация предлагаемых комплексов этих кислот Льюиса с хиральными диенофилами на уровне RHF/3-21G позволяют предположить, что первые координируются индивидуально с азотом, последний комплексуется как с азотом, так и с карбонильным кислородом субстрата. Эти различные комплексы подвергают диастереотопические поверхности диенофила реакции с диеном [22].

В работе [23] была разработана контролируемая хиральным комплексом алюминия энантиоселективная, катализируемая никелем домино-реакция арилнитрилов и алкинов, протекающая за счет активации связи C-CN. В результате реакции в мягких условиях реакции образуются различные индены, несущие хиральные полностью углеродные четвертичные центры, с хорошими выходами и хорошими значениями *ee*. Механизм реакции и аспекты стереоконтроля были исследованы с помощью расчетов DFT.

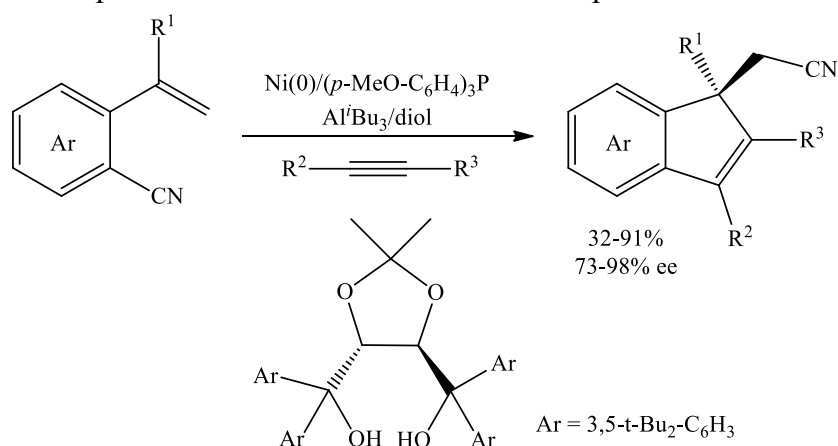


Схема 9. Асимметрическая домино-реакция арилнитрилов и алкинов в присутствии хиральных комплексов алюминия

Сообщается [24] о разработке нового хирального алюминиевого катализатора. Этот катализатор эффективно применяется для асимметричного цианосилилирования альдегидов.

Саленовые лиганды представляют собой класс оснований Шиффа, легко получаемых путем конденсации двух молекул гидроксилзамещенного ариальдегида с ахиральным или хиральным диамином [25]. Прототип салена, или *N,N'*-бис(салицилиден)этилендиамина, имеет долгую историю, поскольку впервые о нем было сообщено в 1889 году, и сразу же были описаны некоторые его металлокомплексы. Теперь саленовые лиганды представляют собой класс тетрадентатных оснований Шиффа *N,N,O,O*, способных координировать многие ионы металлов. Геометрия и стереогенная группа, встроенная в диаминовую основную цепь или ариальдегидную основную цепь, использовались в прошлом для эффективной передачи хиральной информации во множестве различных реакций. В этом обзоре авторы суммируют важные последние достижения, полученные в стереоконтролируемых реакциях с использованием металлокомплексов Al-сален.

Для энантиоселективного винилирования альдегидов разработана хиральная алюминиевая каталитическая система [26]. β,β -Дисзамещенные (E)-винилалюминиевые реагенты, полученные регио- и стереоселективно карбоалюминированием концевых алкинов триметилалюминием (Me₃Al), были использованы непосредственно без *транс*-металлирования в винилтитановые реагенты при последующем энантиоселективном присоединении к альдегидам с помощью ДПП-Н8-хиральный алюминиевый катализатор на

основе BINOL при низкой загрузке катализатора (5 mol.%). В результате реакции были получены соответствующие энантимерно обогащенные вторичные аллильные спирты с обращением селективности, наблюдаемой в близкородственных реакциях, катализируемых хиральным комплексом титана, полученным из того же лиганда.

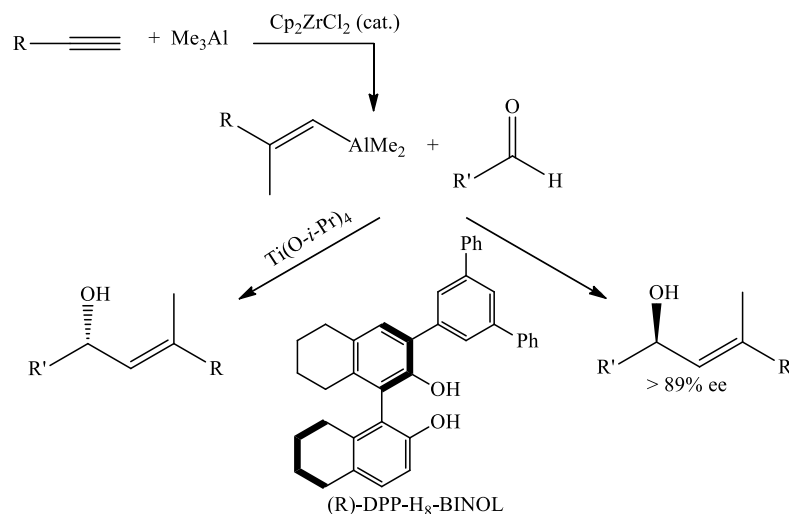


Схема 10. Асимметрическое винилирование альдегидов в присутствии хиральных комплексов алюминия

В работе [27] был разработан мощный хиральный алюминиевый катализатор для асимметричного восстановления кетонов MPV с широким спектром субстратов, отличными выходами и энантиомерной индукцией. Катализатор состоит из алюминиевого ядра, хирального лиганда, полученного из ВАНОЛа, и изопропокси-группы. Были проверены различные лиганды и оптимизированы параметры реакции. Различные ароматические (как бедные электронами, так и богатые электронами) и алифатические кетоны были превращены в хиральные спирты с хорошими выходами и высокой энантиоселективностью (26 примеров, выход 70-98% и 82-99% *e.e.*). Этот метод проводят в мягких условиях ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкой загрузке катализатора (1-10 мол.%). Кроме того, этот процесс катализируется алюминием, содержащим большое количество земли, и в качестве источника гидрогена используется недорогой и экологически безопасный 2-пропанол. Этот катализатор также использовался для разделения рацемических спиртов. Кинетическое разделение спиртов окислением Оппенауэра было достигнуто с умеренными результатами. Формальное динамическое кинетическое разрешение посредством последовательности окисления Оппенауэра/восстановления MPV также было изучено и обсуждено, что позволило избежать ацилирования и использования ферментов.

Сообщается [28], что четыре новых комплекса хлорида алюминия $\{(\mathbf{L1})\text{AlCl}\}_2$, $\{(\mathbf{L2})\text{AlCl}\}_2$, $(\mathbf{L3})\text{AlCl}(\text{THF})$ и $(\mathbf{L4})\text{AlCl}(\text{THF})$ были получены путем элиминирования алканов с хорошими выходами по реакции AlEt_2Cl и хиральных биарил-шиффовых лигандов NO_2 , $\mathbf{L1H}_2$ – $\mathbf{L4H}_2$, которые являются производными (*S*)-2-амино-2'-гидрокси-1,1'-бинафтил или (*S*)-2-амино-2'-гидрокси-6,6'-диметил-1,1'-бифенила соответственно. Обработка лиганда $\mathbf{L1H}_2$ или $\mathbf{L2H}_2$ 1 экв. AlEt_2Cl в бензоле дает биядерные комплексы $\{(\mathbf{L1})\text{AlCl}\}_2$ и $\{(\mathbf{L2})\text{AlCl}\}_2$ соответственно с хорошими выходами. Реакция $\mathbf{L3H}_2$ или $\mathbf{L4H}_2$ с 1 экв. AlEt_2Cl в ТГФ дает мооядерные комплексы $(\mathbf{L3})\text{AlCl}(\text{ТГФ})$ и $(\mathbf{L4})\text{AlCl}(\text{ТГФ})$ соответственно с хорошими выходами. Полученные комплексы охарактеризованы различными методами спектроскопии, элементного анализа и рентгеноструктурного анализа. Комплексы являются активными катализаторами полимеризации *rac*-лактида в присут-

ствии пропиленоксида (ПО), приводящей к полилактидам с высоким содержанием гетеротаксиса.

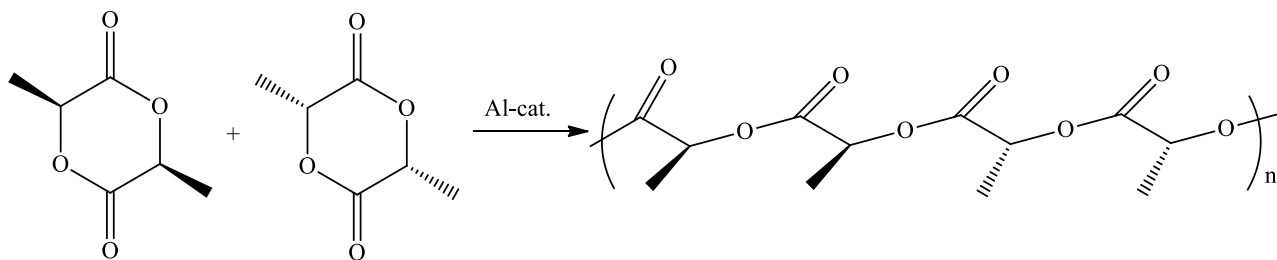


Схема 11. Полимеризации *rac*-лактида в присутствии пропиленоксида и хиральных комплексов алюминия

Установлено, что ряд метилалюминиевых комплексов, содержащих хиральные лиганды типа бифенола, являются высокоактивными катализаторами асимметричного восстановления гетероциклических кетонов ($S/C = 100\text{--}500$, *e.e.* до 99%) [29]. Метод подходит для широкого спектра субстратов и обладает высокой толерантностью к функциональным группам. Образовавшиеся 2-гетероциклические спирты являются ценными строительными блоками при разработке лекарств или могут использоваться в качестве лигандов в асимметричном катализе. Выделение и всесторонняя характеристика промежуточных продуктов реакции подтверждают цикл катализа, предложенный расчетами DFT.

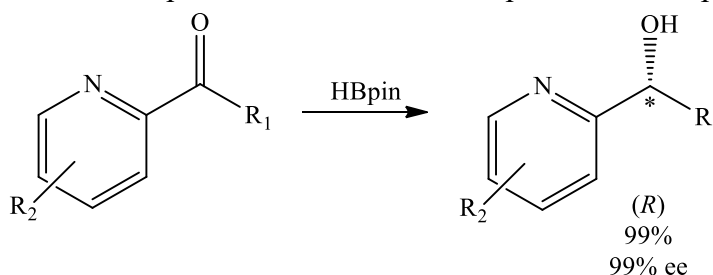


Схема 12. Асимметрическое восстановление гетероциклических кетонов

Авторы работы [30] сообщают о высокоселективной асимметричной реакции замыкания енового цикла, катализируемой комплексами алюминия с хиральным БИНОЛом. В результате этой реакции из ненасыщенных альдегидов образуются оптически активные 6-членные циклизированные спирты с хорошей диастерео- и энантиоселективностью. Асимметричную амплификацию этой реакции исследовали путем варьирования *e.e.* бинола, используемого в катализаторе.

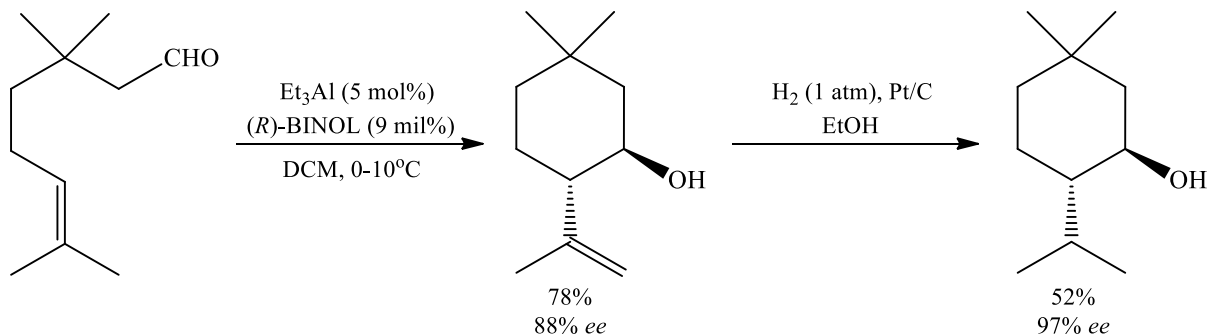


Схема 13. Асимметрическая реакция замыкания енового цикла в присутствии хиральных комплексов алюминия

Монометаллические разновидности комплексов $\{\text{Salen}\}\text{AlX}$ ($X=\text{Me}$, $X=\text{Cl}$, $i\text{-Pr}$) и открытые биметаллические разновидности $\{\text{Salen}\}[\text{AlMe}_2]_2$, образующиеся в результате из

бинарных комбинаций между предшественником алюминия [триметилалюминием, хлоридом диметилалюминия, трис(изопропоксидом алюминия)] и дипротио-{Salen}H₂-пролигандом (a=1R,2R-циклогексил-сален; b=1R,2R-дифенилэтилен)-сален) были изолированы в работе [31]. Приведены кристаллические структуры этих комплексов и μ -оксоформ [{дифенилэтилен-сален}Al]₂O. Дискретные виды комплексов были индивидуально оценены при асимметричном цианозилировании ацетофенона. Показано, что в некоторых случаях эти дискретные катализаторы демонстрируют совершенно другие характеристики, чем каталитические системы, созданные *in situ* из бинарных комбинаций. Исследовано влияние ахирального лиганда X как на энантиоселективность, так и на активность реакции цианосилилирования, в результате чего определен высокоактивный и производительный катализатор на основе гексафтор-2-пропоксида для различных арилалкилкетонов (TON до 470, TOF до 140 ч⁻¹ при -20 °C для ацетофенона).

Транс-селективное каталитическое асимметричное образование β -лактонов представляет собой привлекательный суррогат антиальдозных добавок [32, 33]. Недавно авторы работы сообщили о первом катализаторе, который способен образовывать *транс*- β -лактоны с высокой энантиоселективностью, из алифатических (и ароматических) альдегидных субстратов путем циклоконденсации с ацилбромидами. В этом исследовании концепции катализа кислоты Льюиса и органических апротонных ионных пар были объединены в молекуле катализатора саленового типа. Поскольку остаток пиридиния на периферии салена необходим для высокой *транс*- и энантиоселективности, авторов интересовал вопрос, можно ли использовать заместители в пиридиниевых кольцах для дальнейшего повышения эффективности катализатора, поскольку они могут оказать существенное влияние на эффективность катализатора. заряды внутри гетероциклов. Таким образом, в настоящей работе авторы сравнили небольшую библиотеку алюминиевых сален/биспиридиниевых катализаторов, различающихся в основном заместителями у пиридиниевых остатков. В результате этих исследований был идентифицирован новый катализатор, который обеспечивает несколько лучшую стереоселективность по сравнению с лучшим катализатором, о котором сообщалось ранее. Расчеты NBO показали, что более высокая стереоселективность, вероятно, не может быть объяснена изменением эффективного заряда.

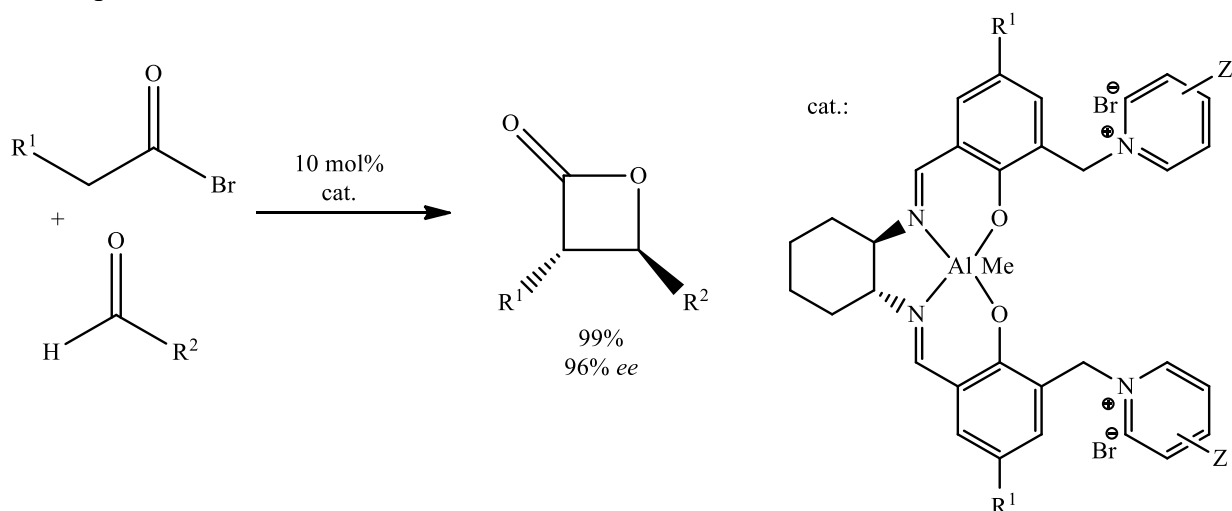


Схема 14. Асимметрический синтез β -лактонов в присутствии хиральных комплексов алюминия

Из представленного обзора результатов исследований в области применения хи-

ральных комплексов алюминия в реакциях асимметрического синтеза следует, что эти соединения являются весьма востребованными катализаторами в асимметрическом синтезе. Количество публикаций, посвященных этим исследованиям, ежегодно возрастает, что создает весомые предпосылки для проведения дальнейших исследований в этой области асимметрического катализа.

В наших исследованиях хиральные комплексы алюминия были использованы в качестве катализаторов реакции диенового синтеза на основе циклопентадиена и эфиров акриловой кислоты. Для проведения асимметрической реакции Дильса-Альдера использовали хиральный катализатор $\text{AlCl}_2\text{OMent}$, синтезированный по известной методике на основе хлорида алюминия и природного 1-(–)-ментола. $\text{AlCl}_2\text{OMent}$ представляет собой белое кристаллическое вещество с т.кип. 165–166°C и углом оптического вращения $[\alpha]_D^{20} -73.5^\circ$ (с 1.2, CHCl_3).

На основе асимметрической конденсации циклопентадиена и эфиров акриловой кислоты были получены соответствующие эфиры норборненкарбоновой кислоты и исследованы области их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolm, C. Chiral aluminum complexes as catalysts in asymmetric Baeyer-Villiger reactions of cyclobutanones / C. Bolm, O. Beckmann, Ch. Palazzi // Canadian Journal of Chemistry. – 2001. – Vol. 99. – N 11. – Pp. 33-39.
2. Wang, S-X. Chiral Salen-Aluminum Complex as a Catalyst for Enantioselective α -Addition of Isocyanides to Aldehydes: Asymmetric Synthesis of 2-(1-Hydroxyalkyl)-5-aminoxazoles / S-X. Wang, M. Xiang, W. Xian, J. Zhu // Org. Lett. – 2007. – Vol. 9. – N 18. – Pp. 3615-3618.
3. Zhang, Z. Applications of chiral aluminum catalysts to asymmetric synthesis / Z. Zhang, B.S. Wan, H.L. Chen // Progress in Chemistry-Beijing. – 2003. – Vol. 15. – N 6. – Pp. 487-494.
4. Evans, D.A. Chiral Salen-Aluminum Complexes as Catalysts for Enantioselective Aldol Reactions of Aldehydes and 5-Alkoxyoxazoles: An Efficient Approach to the Asymmetric Synthesis of *syn*- and *anti*- β -Hydroxy- α -amino Acid Derivatives / D.A. Evans, J.M. Janey, N. Magomedov, J.S. Tedrow // Angewandte Chemie. International Edition. – 2001. – Vol. 40. – N 10. – Pp. 1884-1888.
5. Hutchinson, G. Chirality-Induced Catalyst Aggregation: Insights into Catalyst Speciation and Activity using Chiral Aluminium Catalysts in Cyclic Ester Ring-Opening Polymerization / G. Hurchinsson, A. Waite, J. Bures, Ch. Romaina // ACS Catalysis. – 2021. – N 3. – Pp. 4084-4093.
6. Ching, P-H. Chiral Tetra-coordinate Aluminum Cation in Catalysis / P-H. Ching, Y-H. Liu, R. Boobalan, Y-F. Lin // Organometallics. – 2021. – Vol. 40. – N 9. – Pp. 1244-1251.
7. Ching, P-H. Chiral Bis(oxazoline) Ligand-Supported Alkyl Aluminum Cations / P-H. Ching, A-L. Chao, C-Ch. Wen, L. Hung // ChemCatChem. – 2022. – Vol. 14. – N 11. – Pp. 1715-1722.
8. Congjian, N. Recent Advances in Aluminum Compounds for Catalysis / N. Congjian, M. Xiaoli, Zh. Yang, H. Roesky // Eur. J. Inorg. Chem. – 2022. – N 2. – Pp. 2-15.
9. Duxbury, P. Chiral aluminium complexes as phospho-transfer catalysts / P. Duxbury, A. Cawley, M. Thornt-on-Pett, L. Waltz // Tetrahedron Letters. – 1999. – Vol. 40. – N 23. – Pp. 4403-4406.

10. Wen, Ch. C₂-Functionalized Indole catalyzed by chiral aluminum cation catalyst / Ch. Wen, Ch. Liu, P. Hsu, W. Ching // Abstracts of International Conference Catalysis and Fine Chemicals. – 2023. – Pp. 13-18.
11. Ching, L. Chiral Aluminum Cation in Catalysis / L. Ching, L. Hung, R. Boobalan, Y. F. Lin // ACS Publication Symposium. – 2021. – N 2. – Pp. 27-31.
12. Temel, J. Chiral phenoxyimino-amido aluminum complexes for the asymmetric cyanation of aldehydes / J. Temel, F. Aqbossou-Niedercom, R. Gauvin // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – N 11. – Pp. 4530-4536.
13. Zaitsev, K.V. Aluminum Salen Complexes Modified with Unsaturated Alcohol: Synthesis, Characterization, and Their Activity towards Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and *D,L*-Lactide / K.V. Zaitsev, A.D. Trubachev, Yu.A. Oprunenko, Yu.A. Piskun // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – N 3. – Pp. 1262-1269.
14. Niggemann, M. Taming a Vinyl Cation with a Simple Al(OTf)₃ Catalyst To Promote C–C Bond Cleavage / M. Niggemann, L. Fu, H. Camsen // Chemistry. A European Journal. – 2017. – Vol. 23. – N 50. – Pp. 12184-12189.
15. Ketter, A. Chiral Lewis Acids as Enantioselective Catalysts in the Diels-Alder Reaction and the Allylic Addition to Aldehydes / A. Ketter, R. Hermann // Z. Naturforsch. – 1999. – Vol. 45b. – N 6. – Pp. 1684-1688.
16. Graven, A. A highly chemo- and enantio-selective hetero-Diels–Alder reaction catalysed by chiral aluminium complexes / A. Graven, M. Johannsen, K.A. Jorgensen // Chemical Communications. – 1996. – N 20. – Pp. 2373-2374.
17. Ayyubov, I.H. Catalytic complexes of aluminum as catalyst in the Diels-Alder reaction // Prozesse of petrochemistry and oil refining. – 2018. – Vol. 18. – N 2. – Pp. 211-224.
18. Duan, L. Chiral Oxazaborolidine-Aluminum Bromide Complexes Are Unusually Powerful and Effective Catalysts for Enantioselective Diels–Alder Reactions / L. Duan, E. Canales, E. Corey // J. Amer. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – N 6. – Pp. 1498-1499.
19. Rebiere, F. Asymmetric Diels-Alder reaction catalysed by some chiral Lewis acids / F. Rebiere, Q. Riant, H.B. Kagan // Tetrahedron-Asymmetry. – 1990. – Vol. 1. – N 3. – Pp. 199-214.
20. Simonsen, K.B. Development of an unusually highly enantioselective hetero-Diels-Alder reaction of benzaldehyde with activated dienes catalyzed by hypercoordinating chiral aluminum complexes / K.B. Simonsen, N. Sventrup, M. Roberson, K.A. Jorgensen // Chemistry. – 2000. – Vol. 6. – N 1. – Pp. 123-128.
21. Manioka, K. Asymmetric hetero-Diels-Alder reaction catalyzed by a chiral organoaluminum reagent / K. Manioka, T. Iroh, T. Shirasaka, H. Yamamoto // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – N 1. – Pp. 310-312.
22. Dias, L. Chiral Lewis acid catalysts in Diels-Alder cycloaddition. Mechanistic aspects and synthetic applications of recent systems / L. Dias // J. Braz. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 8. – N 4. – Pp. 289-332.
23. Huang, Y. Diastereoselective Diels-Alder reactions. The role of the catalyst / Y. Huang, Ph. Sonnet, D. Dalton // ARKIVOC. – 2001. – N 6. – Pp. 70-76.
24. Zhang, T. Chiral Aluminum Complex Controls Enantioselective Nickel-Catalyzed Synthesis of Indenes: C–CN Bond Activation / T. Zhang, W-X. Luan, S-J. Zheng, Q. Peng // Angewandte Chemie. International Edition. – 2020. – Vol. 59. – N 19. – Pp. 7549-7554.
25. Trost, B. Enantioselective Synthesis of Cyanohydrins by a Novel Aluminum Catalyst /

- B.Trost, S.Martinez-Sanchez // *Synlett*. – 2005. – N 4. – Pp. 627-630.
- 26.Gualandi, A. Al(Salen) Metal Complexes in Stereoselective Catalysis / A.Gualandi, F.Caloqero, S.Potenti, P.G.Cozzi // *Molecules*. – 2019. – Vol. 24. – N 9. – Pp. 1716-1723.
- 27.Adate, P. Chiral Aluminum Catalyst System for the Enantioselective Addition of Vinylaluminum Reagents to Aldehydes: Metal Controlled Reversal of Enantioselectivity / P.Adate, T.Matsunaga, Sh.Hirata, T.Harada // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2016. – Vol. 358. – N 23. – Pp. 3688-3693.
- 28.Zheng, L. Applications of Chiral Aluminum and Boron Catalysts in Asymmetric Synthesis / L.Zheng // Thesis PhD. – 2020. – Michigan State University. – USA. – 255 p.
- 29.Ning, Zh. Synthesis, structure, and catalytic activity of aluminum chloride complexes with chiral biaryl Schiff-base ligands / Zh.Ning, Q.Wang, G.Hou, H.Song // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2014. – Vol. 44. – N 6. – Pp. 86-90.
- 30.Lebedev, Yu. Asymmetric Hydroboration of Heteroaryl Ketones by Aluminum Catalysis / Yu.Lebedev, Yu.Polishchuk, B.Marty, M.Guerreiro // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2019. – Vol. 141. – N 49. – Pp. 19415-19423.
- 31.Hisahori, I. BINOL-Al catalysed asymmetric cyclization and amplification: preparation of optically active menthol analogs / I.Hisahori, H.Maeda, Sh.Yamada, Y.Hori // *Organic and Biomolecular Chemistry*. – 2015. – Vol. 13. – N 20. – Pp. 5817-5825.
- 32.Alaaeddine, A. Discrete *versus in situ* Generated Aluminum-Salen Catalysts in Enantioselective Cyanosilylation of Ketones: Role of Achiral Ligands / A.Alaaeddine, Th.Roisnel, Ch.Thomas, J-F.Carpentier // *Advanced Catalysis and Synthesis*. – 2008. – Vol. 350. – N 5. – Pp. 731-740.
- 33.Meier, P. Cooperative Al(salen)-pyridinium catalysts for the asymmetric synthesis of trans-configured β -lactones by [2+2]-cyclocondensation of acylbromides and aldehydes: investigation of pyridinium substituent effects / P.Meier, F.Broghammer, K.Latendorf, G.Rauhut // *Molecules*. – 2012. – Vol. 17. – N 6. – Pp. 121-150.

REFERENCES

- 1.Bolm, C. Chiral aluminum complexes as catalysts in asymmetric Baeyer-Villiger reactions of cyclobutanones / C.Bolm, O.Beckmann, Ch.Palazzi // *Canadian Journal of Chemistry*. – 2001. – Vol. 99. – N 11. – Pp. 33-39.
- 2.Wang, S-X. Chiral Salen-Aluminum Complex as a Catalyst for Enantioselective α -Addition of Isocyanides to Aldehydes: Asymmetric Synthesis of 2-(1-Hydroxyalkyl)-5-aminooxazoles / S-X.Wang, M.Xiang, W.Xian, J.Zhu // *Org. Lett.* – 2007. – Vol. 9. – N 18. – Pp. 3615-3618.
- 3.Zhang, Z. Applications of chiral aluminum catalysts to asymmetric synthesis / Z.Zhang, B.S.Wan, H.L.Chen // *Progress in Chemistry-Beijing*. – 2003. – Vol. 15. – N 6. – Pp. 487-494.
- 4.Evans, D.A. Chiral Salen-Aluminum Complexes as Catalysts for Enantioselective Aldol Reactions of Aldehydes and 5-Alkoxyoxazoles: An Efficient Approach to the Asymmetric Synthesis of *syn*- and *anti*- β -Hydroxy- α -amino Acid Derivatives / D.A.Evans, J.M.Janey, N.Magomedov, J.S.Tedrow // *Angewandte Chemie. International Edition*. – 2001. – Vol. 40. – N 10. – Pp. 1884-1888.
- 5.Hutchinson, G. Chirality-Induced Catalyst Aggregation: Insights into Catalyst Speciation and Activity using Chiral Aluminium Catalysts in Cyclic Ester Ring-Opening Polymerization / G.Hurchinsson, A.Waite, J.Bures, Ch.Romaina // *ACS Catalysis*. – 2021. – N 3. – Pp.

4084-4093.

6.Ching, P-H. Chiral Tetra-coordinate Aluminum Cation in Catalysis / P-H.Ching, Y-H.Liu, R.Boobalan, Y-F.Lin // *Organometallics*. – 2021. – Vol. 40. – N 9. – Pp. 1244-1251.

7.Ching, P-H. Chiral Bis(oxazoline) Ligand-Supported Alkyl Aluminum Cations / P-H.Ching, A-L.Chao, C-Ch.Wen, L.Hung // *ChemCatChem*. – 2022. – Vol. 14. – N 11. – Pp. 1715-1722.

8.Congjian, N. Recent Advances in Aluminum Compounds for Catalysis / N.Congjian, M.Xiaoli, Zh.Yang, H.Roesky // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2022. – N 2. – Pp. 2-15.

9.Duxbury, P. Chiral aluminium complexes as phospho-transfer catalysts / P.Duxbury, A.Cawley, M.Thornt-on-Pett, L.Waltz // *Tetrahedron Letters*. – 1999. – Vol. 40. – N 23. – Pp. 4403-4406.

10.Wen, Ch. C₂-Functionalized Indole catalyzed by chiral aluminum cation catalyst / Ch.Wen, Ch.Liu, P.Hsu, W.Ching // *Abstracts of International Conference Catalysis and Fine Chemicals*. – 2023. – Pp. 13-18.

11.Ching, L. Chiral Aluminum Cation in Catalysis / L.Ching, L.Hung, R.Boobalan, Y-F.Lin // *ACS Publication Symposium*. – 2021. – N 2. – Pp. 27-31.

12.Temel, J. Chiral phenoxyimino-amido aluminum complexes for the asymmetric cyanation of aldehydes / J.Temel, F.Aqbossou-Niedercom, R.Gauvin // *Dalton Trans.* – 2014. – Vol. 43. – N 11. – Pp. 4530-4536.

13.Zaitsev, K.V. Aluminum Salen Complexes Modified with Unsaturated Alcohol: Synthesis, Characterization, and Their Activity towards Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and *D,L*-Lactide / K.V.Zaitsev, A.D.Trubachev, Yu.A.Oprunenko, Yu.A.Piskun // *Molecules*. – 2023. – Vol. 28. – N 3. – Pp. 1262-1269.

14.Niggemann, M. Taming a Vinyl Cation with a Simple Al(OTf)₃ Catalyst To Promote C=C Bond Cleavage / M.Niggemann, L.Fu, H.Camsen // *Chemistry. A European Journal*. – 2017. – Vol. 23. – N 50. – Pp. 12184-12189.

15.Ketter, A. Chiral Lewis Acids as Enantioselective Catalysts in the Diels-Alder Reaction and the Allylic Addition to Aldehydes / A.Ketter, R.Hermann // *Z. Naturforsch.* – 1999. – Vol. 45b. – N 6. – Pp. 1684-1688.

16.Graven, A. A highly chemo- and enantio-selective hetero-Diels–Alder reaction catalysed by chiral aluminium complexes / A.Graven, M.Johannsen, K.A.Jorgensen // *Chemical Communications*. – 1996. – N 20. – Pp. 2373-2374.

17.Ayyubov, I.H. Catalytic complexes of aluminum as catalyst in the Diels-Alder reaction // *Processe of petrochemistry and oil refining*. – 2018. – Vol. 18. – N 2. – Pp. 211-224.

18.Duan, L. Chiral Oxazaborolidine-Aluminum Bromide Complexes Are Unusually Powerful and Effective Catalysts for Enantioselective Diels–Alder Reactions / L.Duan, E.Canales, E.Corey // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – N 6. – Pp. 1498-1499.

19.Rebiere, F. Asymmetric Diels-Alder reaction catalysed by some chiral Lewis acids / F.Rebierre, Q.Riant, H.B.Kagan // *Tetrahedron-Asymmetry*. – 1990. – Vol. 1. – N 3. – Pp. 199-214.

20.Simonsen, K.B. Development of an unusually highly enantioselective hetero-Diels-Alder reaction of benzaldehyde with activated dienes catalyzed by hypercoordinating chiral aluminum complexes / K.B.Simonsen, N.Sventrup, M.Roberson, K.A.Jorgensen // *Chemistry*. – 2000. – Vol. 6. – N 1. – Pp. 123-128.

21.Manioka, K. Asymmetric hetero-Diels-Alder reaction catalyzed by a chiral or-

ganoaluminum reagent / K.Manioka, T.Iroh, T.Shirasaka, H.Yamamoto // J. Amer. Chem. Soc. – 1988. – Vol. 110. – N 1. – Pp. 310-312.

22.Dias, L. Chiral Lewis acid catalysts in Diels-Alder cycloaddition. Mechanistic aspects and synthetic applications of recent systems / L.Dias // J. Braz. Chem. Soc. – 1997. – Vol. 8. – N 4. – Pp. 289-332.

23.Huang, Y. Diastereoselective Diels-Alder reactions. The role of the catalyst / Y.Huang, Ph.Sonnet, D.Dalton // ARKIVOC. – 2001. – N 6. – Pp. 70-76.

24.Zhang, T. Chiral Aluminum Complex Controls Enantioselective Nickel-Catalyzed Synthesis of Indenes: C–CN Bond Activation / T.Zhang, W-X.Luan, S-J.Zheng, Q.Peng // Angewandte Chemie. International Edition. – 2020. – Vol. 59. – N 19. – Pp. 7549-7554.

25.Trost, B. Enantioselective Synthesis of Cyanohydrins by a Novel Aluminum Catalyst / B.Trost, S.Martinez-Sanchez // Synlett. – 2005. – N 4. – Pp. 627-630.

26.Gualandi, A. Al(Salen) Metal Complexes in Stereoselective Catalysis / A.Gualandi, F.Caloqero, S.Potenti, P.G.Cozzi // Molecules. – 2019. – Vol. 24. – N 9. – Pp. 1716-1723.

27.Adate, P. Chiral Aluminum Catalyst System for the Enantioselective Addition of Vinylaluminum Reagents to Aldehydes: Metal Controlled Reversal of Enantioselectivity / P.Adate, T.Matsunaga, Sh.Hirata, T.Harada // Advanced Synthesis and Catalysis. – 2016. – Vol. 358. – N 23. – Pp. 3688-3693.

28.Zheng, L. Applications of Chiral Aluminum and Boron Catalysts in Asymmetric Synthesis / L.Zheng // Thesis PhD. – 2020. – Michigan State University. – USA. – 255 p.

29.Ning, Zh. Synthesis, structure, and catalytic activity of aluminum chloride complexes with chiral biaryl Schiff-base ligands / Zh.Ning, Q.Wang, G.Hou, H.Song // Inorganic Chemistry Communications. – 2014. – Vol. 44. – N 6. – Pp. 86-90.

30.Lebedev, Yu. Asymmetric Hydroboration of Heteroaryl Ketones by Aluminum Catalysis / Yu.Lebedev, Yu.Polishchuk, B.Marty, M.Guerreiro // J. Amer. Chem. Soc. – 2019. – Vol. 141. – N 49. – Pp. 19415-19423.

31.Hisahori, I. BINOL-Al catalysed asymmetric cyclization and amplification: preparation of optically active menthol analogs / I.Hisahori, H.Maeda, Sh.Yamada, Y.Hori // Organic and Biomolecular Chemistry. – 2015. – Vol. 13. – N 20. – Pp. 5817-5825.

32.Alaeddine, A. Discrete *versus in situ* Generated Aluminum-Salen Catalysts in Enantioselective Cyanosilylation of Ketones: Role of Achiral Ligands / A.Alaeddine, Th.Roisnel, Ch.Thomas, J-F.Carpentier // Advanced Catalysis and Synthesis. – 2008. – Vol. 350. – N 5. – Pp. 731-740.

33.Meier, P. Cooperative Al(salen)-pyridinium catalysts for the asymmetric synthesis of trans-configured β -lactones by [2+2]-cyclocondensation of acylbromides and aldehydes: investigation of pyridinium substituent effects / P.Meier, F.Broghammer, K.Latendorf, G.Rauhut // Molecules. – 2012. – Vol. 17. – N 6. – Pp. 121-150.

**ПАТОГЕННАЯ И УСЛОВНО-ПАТОГЕННАЯ МИКРОФЛОРА В ПОЧВАХ ЛЕСОВ
ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ, МЕСТАХ СБОРА ALLIUM URSINUM (L.)**

**Бисултанова Зарина Руслановна (с), Бисултанова Зура Исановна (b),
Джамбетова Петимат Махмудовна (a)**

- (a) Комплексный научно - исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, лаборатория эколога-генетического мониторинга живых систем, доктор биологических наук, главный научный сотрудник, Petimat-ig@rambler.ru, г.Грозный
- (b) Чеченский государственный университет им.А.А.Кадырова, ст.преподаватель кафедры клеточной биологии, морфологии и микробиологии, zura_sun@mail.ru, г.Грозный
- (c) Чеченский государственный университет им.А.А.Кадырова, научный сотрудник Центра коллективного пользования, г.Грозный

Аннотация. Проведен мониторинг микробного загрязнения почв в местах активного сбора *Allium ursinum* (L.) в лесных массивах в 6 локациях Чеченской Республики. С использованием микробиологических методов выявлено 15 видов патогенной и условно-патогенной микрофлоры человека в почвах лесов. Полученные данные позволяют сделать вывод о необходимости скрининга лесных почв, который является ценным инструментом для оценки экологического и санитарного состояния почвы.

Ключевые слова. Микрофлора почв, патогенная микрофлора, условно-патогенные микроорганизмы, мониторинг лесной почвы.

PREVALENCE OF PATHOGENIC AND OPPORTUNISTIC MICROFLORA IN FOREST SOILS OF THE CHECHEN REPUBLIC

**Dzhambetova Petimat Makhmudovna (a) Bisultanova Zura Isanovna (b),
Bisultanova Zarina Ruslanovna (c)**

- (a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of Ecological and Genetic Monitoring of Living Systems, Doctor of Biological Sciences, Chief Researcher, Petimat-ig@rambler.ru, Grozny
- (b) A.A. Kadyrov Chechen State University, Senior Lecturer of the Department of Cell Biology, Morphology and Microbiology, zura_sun@mail.ru, Grozny
- (c) A.A. Kadyrov Chechen State University, Researcher of the Center for Collective Use, Grozny

Abstract. Monitoring of microbial contamination of soils was carried out in places of active collection of *Allium ursinum* (L.) in forest areas in 6 locations of the Chechen Republic. Using microbiological methods, 15 species of pathogenic and opportunistic human microflora were

identified in forest soils. The data obtained allow us to conclude that forest soil screening is necessary, which is a valuable tool for assessing the ecological and sanitary state of the soil.

Keywords. Soil microflora, pathogenic microflora, opportunistic microorganisms, monitoring of forest soil.

ВВЕДЕНИЕ

Леса Чеченской Республики являются землями смешанного использования, которые способствуют отдыху и хозяйственной деятельности людей, выпасу крупного рогатого скота. В последние годы, в связи с развитием туризма, увеличилось количество мест отдыха и время, когда общественные земли используются для отдыха людьми. Кроме того, леса ЧР являются местом активного сбора дикого чеснока (*Allium ursinum* (L.)) и различных лекарственных растений. Однако чрезмерное использование людьми или крупным рогатым скотом может привести к загрязнению лесных почв. Почвы могут служить резервуаром для различных условно-патогенных микроорганизмов, которые создают высокий риск для здоровья человека. В ряде исследований подчеркивалась роль животных в распространении патогенов [7]. Другие исследования указывают на значительную связь между плотностью населения и загрязнением окружающей среды [11]. Однако один экологический резервуар может быть загрязнен различными источниками, передаваемыми несколькими взаимодействующими путями [19]. Учитывая актуальность и частое использование лесных территорий становится очевидным, что в дополнение к необходимости поддержания качества рекреационных вод, также необходимо учитывать качество почв лесов. Тогда как большинство исследований, в основном, сосредоточено на исследовании бактериологического качества воды в водоемах и патогенов сельскохозяйственных почв. Почвенные патогены рассматриваются как одно из биологических загрязнений, которые представляют потенциальную угрозу функционированию почвенных экосистем, здоровью растений, продовольственной безопасности и здоровью человека [6; 10; 22]. Вместе с тем, лесные почвы могут содержать не только сапротрофные микроорганизмы, но и условно-патогенные и патогенные виды микроорганизмов, с которыми человек может легко вступать в контакт. Таким образом, целью данного исследования явился анализ микробного загрязнения лесных почв Чеченской Республики в местах активного сбора медвежьего лука (*Allium ursinum* (L.)).

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Почвы отобраны из смешанных лесов четырех районов ЧР: Грозненский, Серноводский, Ножай-Юртовский и Шелковской в местах произрастания дикого чеснока (*Allium ursinum*) (рис. 1). Отбор почвы проводили согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 [8].

Микробиологический анализ и видовая идентификация. Состав почвенных микроорганизмов были изучен методом поверхностного нанесения на твердые питательные среды. Пробы почв заливали стерильной водой до получения разведения 1:1000. Полученные суспензии засеивали на чашки Петри на поверхность плотного агара в трех повторностях. Чашки Петри инкубировали при температуре 25°C в течении 10 суток. Идентификацию бактерий проводили с помощью бактериологического полуавтоматического анализатора Beckman Coulter AutoScan 4 Microscan с использованием тест-систем Микро-Ла-Тест в формате 96-луночных планшетов. Для этого из выращенных бактериальных колоний на чашках Петри готовили рабочие суспензии на 96-луночных планшетах по инструкции производителя.



Рисунок 1. Места сбора образцов почвы для исследования условно-патогенной микрофлоры.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Нами был проведен мониторинг микробного загрязнения почв, отобранных из наиболее распространённых мест сбора *Allium ursinum* (L.) в нескольких районах Чеченской Республики (Ачхой-Мартановский, Грозненский, Ножай-Юртовский, Шелковской) (рис.1). Результаты исследования микрофлоры почвы в шести точках смешанных лесов на территории Чеченской Республики представлены в таблице 1.

В результате проведенного исследования во всех отобранных экологических зонах были обнаружены свидетельства загрязнения патогенными и условно-патогенными микробами, происхождение которых связано с животными и человеком.

В целом было идентифицировано 13 видов, в том числе 4 вида рода *Staphylococcus* семейства *Staphylococcaceae* (*S. aureus*, *S. epidermidis*, *S. schleiferi*, *S. sciuri*), 2 вида рода *Cedecea* (*C. davisae* и *C. neteri*) и рода *Enterobacter* (*E. cloacae*) семейства *Enterobacteriaceae*, 2 вида рода *Chryseobacterium* (*C. indologenes*, *C. meningosepticum*), 2 вида рода *Vibrio* семейства *Vibrionaceae* (*V. alginolyticus*, *V. cholerae*), *Proteus vulgaris* семейства *Morganellaceae* и *Yersinia pseudotuberculosis* семейства *Yersiniaceae*.

Таблица 1.

Бактерии, идентифицированные в верхних слоях почв лесов ЧР, местах сбора черемши

№	Место отбора почв*	Виды микрофлоры, обнаруженные в почвах
1	Шовхал-Берды	<i>Chryseobacterium meningosepticum</i>

		<i>Staphylococcus aureus</i>
2	Трасса «Кавказ» 618 км	<i>Staphylococcus sciuri</i> <i>Chryseobacterium meningosepticum</i> <i>Enterobacter cloacae</i>
3	Бамут	<i>Staphylococcus schleiferi</i> <i>Staphylococcus epidermidis</i> <i>Chryseobacterium meningosepticum</i> <i>Vibrio alginolyticus</i>
4	Виноградное	<i>Chryseobacterium meningosepticum</i> <i>Staphylococcus aureus</i> <i>Staphylococcus schleiferi</i> <i>Yersinia pseudotuberculosis</i> <i>Cedecea neteri</i> <i>Proteus vulgaris</i>
5	Старая Сунжа	<i>Staphylococcus schleiferi</i> <i>Staphylococcus** sciuri</i> <i>Chryseobacterium meningosepticum</i> <i>Enterobacter cloacae</i>
6	Петропавловский лес	<i>Staphylococcus sciuri</i> <i>Staphylococcus schleiferi</i> <i>Cedecea davisae</i> <i>Chryseobacterium indologenes</i> <i>Vibrio cholerae</i>

*лес рядом с населенными пунктами в таблице.

** На основании недавнего присвоения бактерии группы *Staphylococcus sciuri* были классифицированы как виды *Mammaliicoccus* (*Mammaliicoccus sciuri*) [Madhaiyan M. 2020].

Выделенные изоляты были сгруппированы в несколько категорий. Категории включали адаптированные к хозяину (*Streptococcus sanguinis*, *S. aureus*, *S. epidermidis*), условно-патогенные и патогенные (*Chryseobacterium indologenes*, *Chryseobacterium meningosepticum*, *Staphylococcus schleiferi*, *Proteus vulgaris*, *Cedecea davisae*, *Cedecea neteri*, *Yersinia pseudotuberculosis*, *Vibrio cholerae*) и экологические (*Mammaliicoccus sciuri*).

ОБСУЖДЕНИЕ

Почвы могут служить резервуаром для различных микроорганизмов, в том числе для патогенов. Патогенные бактерии (даже антропозоозы) переносятся в экскрементах и другом биологических материале (моче, слюне и т.д.) человека и животных, которые попадают в поверхностные воды и почву после поверхностного стока и просачиваются/инфильтруются после выпадения осадков, нанося значительный вред здоровью человека [17]. Фекальные патогены, потенциально присутствующие в окружающей среде, могут оказаться большим риском для здоровья человека, особенно для людей с ослабленной иммунной системой. При попадании в окружающую среду они могут сохраняться в течение длительного времени; даже если их концентрация низкая, эти патогены все равно могут считаться вредными для здоровья человека, поскольку некоторые из патогенов имеют низкие инфекционные дозы [19]. Контакт с загрязненной почвой кожным путем, при слу-

чайном попадании в рот может вызывать кишечные инфекции, паразитарные и кожные заболевания, а также обострение аллергии, оказывая глубокое воздействие на качество жизни населения [9].

Из-за многочисленных возможностей прямого контакта с почвой, люди, занимающиеся сбором черемши, имеет высокий риск заражения почвенными патогенами. Лук медвежий (черемша) *Allium ursinum* (L.) - многолетнее травянистое луковичное растение семейства луковые *Alliaceae* [1]. Леса Чеченской Республики являются естественным ареалом медвежьего лука, который как ценное пищевое и лекарственное растение усиленно эксплуатируется по всему ареалу, производятся массовые сезонные сборы луковиц и листьев. Нами был проведен мониторинг микробного загрязнения почв, отобранных из наиболее распространённых мест сбора *Allium ursinum* (L.). В результате проведенного исследования во всех отобранных экологических зонах были обнаружены свидетельства загрязнения патогенными и условно-патогенными микробами, происхождение которых связано с животными и человеком.

В лесных почвах окраины села Виноградное (Грозненский район) обнаружена *Yersinia pseudotuberculosis*, который является энтеропатогенным видом, вызывающим заболевание - иерсиниоз. *Y. pseudotuberculosis* имеет разнообразный спектр хозяев. Это не только патоген человека, но и может поражать домашний скот, а также животных в зоопарках и диких животных. Распространение *Y. enterocolitica* тесно связано со свиньями, что указывает на то, что источником данного микроба могут являться дикие кабаны. На этот источник указывает исследование немецких ученых, которые обнаружили, что у диких кабанов на северо-востоке Германии существуют штаммы *Y. pseudotuberculosis*, которые могут представлять опасность для человека [15].

За исключением почвы из Петропавловского лесопитомника во всех остальных почвах из условно-патогенной микрофлоры были обнаружены представители рода *Chryseobacterium*: *Chryseobacterium meningosepticum* и *Chryseobacterium indologenes*. *Elizabethkingia meningoseptica* (*Chryseobacterium meningosepticum*), ранее известная как *Flavobacterium meningosepticum*, палочковидная грамотрицательная бактерия, широко распространена в природе (например, в воде, растениях и почве). *E. meningoseptica* является редким патогеном, вызывающим неонатальный менингит, пневмонию, бактериемию, сепсис, инфекции мягких тканей и другие инфекции, в первую очередь у пациентов с ослабленным иммунитетом [3]. *Chryseobacterium indologenes* напротив широко распространена в окружающей среде. Эта аэробная грамотрицательная, не образующая спор, неподвижная, с желтой пигментацией бактерия, является клинически значимым микроорганизмом, *Chryseobacterium indologenes* является одним из важнейших возбудителей инфекций у людей, а также важным условно-патогенным микроорганизмом животных, включая домашний скот и птицу, и некоторых водных животных, в том числе краба и *P. sinensis*. Бактерия вызывает серьезные заболевания и повреждения на сельскохозяйственных фермах и обладает множественной лекарственной устойчивостью [21].

Другим распространенным в исследованных почвах видом микроорганизмов явился *Staphylococcus schleiferi*, который известен как ветеринарный патоген. Ранее он наряду с *Staphylococcus coagulans* был классифицирован как подвид семейства *Staphylococcus schleiferi*: подвиды *schleiferi* и *Staphylococcus schleiferi. coagulans*, соответственно. Недавно классифицированы как отдельные виды. Исследования показали, что *S. schleiferi* и *S. coagulans* разошлись и, возможно, адаптировались к разным хозяевам [Sewid АН, Kania

SA. 2024]. *Staphylococcus schleiferi* и *Staphylococcus coagulans* являются условно-патогенными микроорганизмами животных и человека. *S. coagulans*, часто ассоциируется с собаками, тогда как *S. schleiferi* чаще выделяется у людей. Бактерия *S. schleiferi* считается коагулазонегативным патогеном человека, ответственным за инфекции в местах операций и ранах, детский менингит, эндокардит, остеомиелит и бактериемию, связанную с устройством.

Несколько видов идентифицированных бактерий принадлежали семейству Enterobacteriaceae. В образцах почв, отобранных вблизи трассы «Кавказ», определен вид *Enterobacter cloacae* (*E. cloacae*), который является разновидностью условно-патогенного микроорганизма в кишечнике. Малоизученная грамотрицательная бактерия *E. cloacae* довольно распространенный патоген в природе, встречаются в почве, пресных и сточных водах, на растениях, в фекалиях человека и животных. Известно, что *Enterobacter cloacae* вызывает тяжелые инфекции мочевыводящих путей и легких (ИМП) [5].

Как и другие роды семейства Enterobacteriaceae, виды *Cedecsea* широко распространены в водной и почвенной средах, а также связаны с растениями, насекомыми, микробиомом кишечника человека и животными [11]. Род *Cedecsea* включает грамотрицательные, факультативно анаэробные бациллы, которые являются неспорулирующими и ферментативными. В почвах лесного массива вдоль Петропавловского шоссе и окрестностей села Виноградное ЧР были обнаружены два представителя этого рода: *Cedecsea davisae* и *Cedecsea neteri*, которые имеют документально подтвержденную клиническую значимость у человека и в совокупности вызывают такие разнообразные острые инфекции, как пневмония, бактериемия, кожные язвы и язвы полости рта и перитонит, связанный с диализом [18].

Холерный вибрион - неинвазивный кишечный патоген, колонизирующий тонкий кишечник и вырабатывающий холерный токсин, вызывающий тяжелую секреторную диарею с двойным образом жизни, большую часть своего существования проводящий в водной среде. [2; 4]. Чтобы быть успешным патогеном человека, *V. cholerae* эволюционировал, адаптируясь к различным экологическим вызовам, с которыми сталкиваются как при персистенции в окружающей среде, так и при заражении людей-хозяев. У *V. cholerae* две системы биогенеза *pilus* в значительной степени определяют способность организма переходить из водной среды обитания в среду хозяина; они играют разные роли при переходе между двумя условиями жизни [20].

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные результаты показывают, что в почвах смешанных лесов в различных районах Чеченской Республики могут встречаться патогенные и условно-патогенные бактерии. На наш взгляд, решающую роль в микробном загрязнении почвы патогенной и условно-патогенной микрофлорой играют выпас крупного рогатого скота, а также отдых и деятельность человека. Полученные данные позволяют сделать предварительное предложение о необходимости скрининга лесных почв, который мог бы стать ценным инструментом для оценки экологического состояния почвы. Признавая, что почвы страдают от загрязнения, это исследование показывает важность мониторинга почв во избежание проблем со здоровьем населения. Здоровая почва является основой здоровья человека [14].

ЛИТЕРАТУРА

1. Манукян КА, Айрапетова А Ю, Вдовенко-Мартынова НН, Ширшова ТИ. Определение показателей подлинности и доброкачественности лекарственного растительного сырья – листьев лука медвежьего. / Известия Самарского научного центра РАН, vol. 17, №5-2, 2015. С. 601-605.
2. Меньшикова Е. А., Курбатова Е. М., Миронова А. В. Общие представления об экологии холерных вибрионов. //Ветеринарная патология, № 3 (57), 2016, с. 23-30.
3. Aldoghaim FS, Kaabia N, Alyami AM, Alqasim MA et al. Elizabethkingia meningoseptica (Chryseobacterium meningosepticum) bacteraemia: a series of 12 cases at Prince Sultan Military Medical City KSA. New Microbes New Infect. 2019 Oct 25;32:100617. doi: 10.1016/j.nmni.2019.100617.
4. Bina XR, Bina JE. Vibrio cholerae RND efflux systems: mediators of stress responses, colonization and pathogenesis. Front Cell Infect Microbiol. 2023 May 15;13:1203487. doi: 10.3389/fcimb.2023.1203487.
5. Frutos-Grilo E, Kreling V, Hensel A, Campoy S. Host-pathogen interaction: Enterobacter cloacae exerts different adhesion and invasion capacities against different host cell types. PLoS One. 2023 Oct 24;18(10):e0289334. doi: 10.1371/journal.pone.0289334.
6. Harwood V.J., Staley C., Badgley B.D., Borges K., Korajkic A. Microbial source tracking markers for detection of fecal contamination in environmental waters: relationships between pathogens and human health outcomes FEMS Microbiol. Rev., 38 (1) 2014, pp. 1-40
7. Holcomb DA, Knee J, Sumner T, Adriano Z, de Bruijn E, Nalá R, Cumming O, Brown J, Stewart JR. Human fecal contamination of water, soil, and surfaces in households sharing poor-quality sanitation facilities in Maputo, Mozambique. Int J Hyg Environ Health. 2020 May;226:113496. doi: 10.1016/j.ijheh.2020.113496.
8. <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4294849/4294849589.htm>
9. Iwu CD, Okoh AI. Preharvest Transmission Routes of Fresh Produce Associated Bacterial Pathogens with Outbreak Potentials: A Review. Int J Environ Res Public Health. 2019 Nov 11;16(22):4407. doi: 10.3390/ijerph16224407.
10. Li M, Chen L, Zhao F, Tang J, Bu Q, Feng Q, Yang L. An innovative risk evaluation method on soil pathogens in urban-rural ecosystem. J Hazard Mater. 2023 Oct 5;459:132286. doi: 10.1016/j.jhazmat.2023.132286.
11. Liu YR, van der Heijden MGA, Riedo J, Sanz-Lazaro C, Eldridge DJ, Bastida F et al. Soil contamination in nearby natural areas mirrors that in urban greenspaces worldwide. Nat Commun. 2023 Mar 27;14(1):1706. doi: 10.1038/s41467-023-37428-6.
12. Liu ZL, Zhou S, Zhang W, Wu S, Chen X, Wang X, Hu H, Chen Q. First report of Cedecea neteri Causing Yellow rot Disease in Pleurotus pulmonarius in China. Plant Dis. 2020 Nov 3. doi: 10.1094/PDIS-09-20-1886-PDN.
13. Madhaiyan M, Wirth JS, Saravanan VS. Phylogenomic analyses of the Staphylococcaceae family suggest the reclassification of five species within the genus Staphylococcus as heterotypic synonyms, the promotion of five subspecies to novel species, the taxonomic reassignment of five Staphylococcus species to Mammaliicoccus gen. nov., and the formal assignment of Nosocomiicoccus to the family Staphylococcaceae. Int J Syst Evol Microbiol. 2020 Nov;70(11):5926-5936. doi: 10.1099/ijsem.0.004498.

14. Münzel T, Hahad O, Daiber A, Landrigan PJ. Soil and water pollution and human health: what should cardiologists worry about? *Cardiovasc Res.* 2023 Mar 31;119(2):440-449. doi: 10.1093/cvr/cvac082.
15. Reinhardt M, Hammerl JA, Kunz K, Barac A, Nöckler K, Hertwig S. *Yersinia pseudotuberculosis* Prevalence and Diversity in Wild Boars in Northeast Germany. *Appl Environ Microbiol.* 2018 Aug 31;84(18):e00675-18. doi: 10.1128/AEM.00675-18.
16. Sewid AH, Kania SA. Distinguishing characteristics of *Staphylococcus schleiferi* and *Staphylococcus coagulans* of human and canine origin. *PLoS One.* 2024 Feb 8;19(2):e0296850. doi: 10.1371/journal.pone.0296850.
17. Shang Z, Wang Y, An M, Chen X, Kulyar MF, Tan Z, Liu S, Li K. The successional trajectory of bacterial and fungal communities in soil are fabricated by yaks' excrement contamination in plateau, China. *Front Microbiol.* 2022 Nov 17;13:1016852. doi: 10.3389/fmicb.2022.1016852.
18. Thompson DK, Sharkady SM. Genomic Insights into Drug Resistance Determinants in *Cedecea neteri*, A Rare Opportunistic Pathogen. *Microorganisms.* 2021 Aug 15;9(8):1741. doi: 10.3390/microorganisms9081741.
19. Valério E, Santos ML, Teixeira P, Matias R, Mendonça J, Ahmed W, Brandão J. Microbial Source Tracking as a Method of Determination of Beach Sand Contamination. *Int J Environ Res Public Health.* 2022 Jun 28;19(13):7934. doi: 10.3390/ijerph19137934
20. Weil AA, Becker RL, Harris JB. *Vibrio cholerae* at the Intersection of Immunity and the Microbiome. *mSphere.* 2019 Nov 27;4(6):e00597-19. doi: 10.1128/mSphere.00597-19.
21. Xing Y, Xue M, Xiao Z, Hu X, Zhai J, Zhang C, Jiang N, Fan Y, Meng Y, Zhou Y. Isolation and identification of *Chryseobacterium indologenes* and its pathological changes in *Pelodiscus sinensis*. *J Fish Dis.* 2024 Jan;47(1):e13864. doi: 10.1111/jfd.13864.
22. Xue J, Feng Y. Comparison of microbial source tracking efficacy for detection of cattle fecal contamination by quantitative PCR. *Sci Total Environ.* 2019 Oct 10;686:1104-1112. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.06.091.

АНАЛИЗ ФЛОРЫ БИОЛОГИЧЕСКОГО ЗАКАЗНИКА «БРАГУНСКИЙ»

© М.А. Тайсумов (а, b, c), М.А.-М. Астамирова (а, b, c)

- (а) Чеченский государственный педагогический университет, д.б.н., профессор кафедры экологии, musa_taisumov@mail.ru, г. Грозный (а) Д.г.н., доцент кафедры биологии и методике ее преподавания - astamirova@bk.ru, г. Грозный
- (b) КНИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН, г. Грозный - д.б.н., г.н.с. лаборатории биоразнообразия. musa_taisumov@mail.ru (b) Д.г.н., г.н.с. лаборатории биоразнообразия. astamirova@bk.ru, г. Грозный
- (c) Академия наук Чеченской Республики, Академик АН ЧР, д.б.н., вице - президент АН ЧР. musa_taisumov@mail.ru (c) Д.г.н., зав. отделом биологических исследований АН ЧР. astamirova@bk.ru, г. Грозный

Аннотация. Изучена флора биологического заказника «Брагунский» республиканского значения, находящегося на территории трех районов Чеченской Республики (площадь 17000 га, земли лесного фонда – 10,2 тысяч га). Указаны его границы. Предварительными исследованиями в летне-осенней флоре заказника выявлено 237 видов из 175 родов и 53 семейств, среди которых более 15 эндемиков разных статусов, 25 реликтовых видов различных геологических эпох. Указаны доминирующие по числу видов семейства (Asteraceae, Lamiaceae, Rosaceae, Poaceae, Fabaceae, Caryophyllaceae, Apiaceae, Brassicaceae, Сурегaceae, Scrophylaceae, Orchidaceae), Рассмотрены географические элементы. Отмечен общеголарктическо-бореальный характер флоры с заметным участием древнередиземноморских и связующих элементов. Замечено преобладание во флоре заказника гемикриптофитов – 115 (49,78%) видов, терофитов 48 (20,25%) и фанерофитов – 40 (10 %) и слабое присутствие криптофитов – 4,21 %. Перечислены ценные в хозяйственном и научном отношении, а также раритетные, краснокнижные и подлежащие охране виды.

Ключевые слова: Брагунский заказник, флора, геоэлементы, жизненные формы, раритетные виды, охрана.

ANALYSIS OF THE FLORA OF THE BIOLOGICAL RESERVE "BRAGUNSKY"

© М.А. Taisumov (a, b, c), М.А.-М. Astamirova (a, b, c)

- (a) Chechen State Pedagogical University, Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Ecology, Grozny. musa_taisumov@mail.ru (a) Doctor of Geographical Sciences, Associate Professor of the Department of Biology and Methods of its Teaching. astamirova@bk.ru
- (b) Ibragimov Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny. Doctor of Biological Sciences, Chief Researcher of the Biodiversity Laboratory. musa_taisumov@mail.ru (b) Doctor of Geographical Sciences, Chief Researcher of the Biodiversity Laboratory. astamirova@bk.ru

(c) Academy of Sciences of the Chechen Republic, Grozny. Academician of the Academy of Sciences of the Chechen Republic, Doctor of Biological Sciences, Vice-President of the Academy of Sciences of the Chechen Republic. musa_taisumov@mail.ru (c) Doctor of Geographical Sciences, Head of the Department of Biological Research. astamirova@bk.ru

Abstract. The flora of the biological reserve "Bragunsky" of republican significance, located on the territory of three districts of the Chechen Republic (area 17,000 hectares, forest lands - 10.2 thousand hectares) was studied. Its boundaries are indicated. Preliminary studies of the summer-autumn flora of the reserve revealed 237 species from 175 genera and 53 families, including more than 15 endemics of different statuses, 25 relict species of different geological epochs. The dominant families by the number of species are indicated (Asteraceae, Lamiaceae, Rosaceae, Poaceae, Fabaceae, Caryophyllaceae, Apiaceae, Brassicaceae, Cyperaceae, Scrophylaceae, Orchidaceae). Geographical elements are considered. The general Arctic-boreal nature of the flora with a noticeable participation of ancient Mediterranean and connecting elements is noted. The flora of the reserve is dominated by hemicryptophytes – 115 (49.78%) species, therophytes 48 (20.25%) and phanerophytes – 40 (10%), and a weak presence of cryptophytes – 4.21%. The species listed are valuable in economic and scientific respects, as well as rare, endangered and protected species.

Keywords: Bragunsky Reserve, flora, geoelements, life forms, rare species, protection.

ВВЕДЕНИЕ

Государственный биологический заказник «Брагунский» расположен в Чеченской Республике, в месте впадения р. Сунжи в Терек. Территория его находится на стыке Грозненского, Гудермесского и Шелковского районов. Создан заказник в 1971 году с целью сохранения, восстановления и воспроизводства ценных, редких и исчезающих видов животных, растений и среды их обитания, путей миграции, мест гнездования и поддержания экологического баланса.

Имеет статус особо сохраняемой природной территории регионального (республиканского) значения. Площадь заказника – 17000 га, в том числе 10,2 тысяч га земель лесного фонда.

На территории заказника расположены сёла Брагуны и Дарбанхи.

Северная граница заказника начинается в трёх км ниже села Виноградное по течению реки Терек и проходит до леса Червленая- Узловая, затем – по западной границе леса до пересечения канала железной дорогой и по каналу на восток до восточной границы леса, снова до реки Терек, затем вниз по реке до восточной границы 23 квартала Гудермесского лесничества. Юго-восточная граница проходит от 23 квартала по валу шоссейной дороги Хангиш-Юрт–Гудермес до 25 квартала и дальше по границе леса до южной стороны 15 квартала Гудермесского лесничества, далее – через железнодорожный мост на реке Сунже до южной стороны 37 квартала Горячеисточненского лесничества. Юго-западная граница проходит от 3 квартала по границе леса кварталов 33, 32, 29, 27, 23, 15 и до западной стороны 14 квартала Горячеисточненского лесничества, западная граница – по западной стороне 14 квартала.

Сотрудники отдела биологических ресурсов Академии наук Чеченской Республики, лаборатории экологии КНИИ РАН посетили разные участки государственного биологиче-

ского заказника «Брагунский» с целью изучения флоры, его экологического состояния и влияния хозяйственной деятельности на экосистему ООПТ.

Были обследованы территории в окрестностях Червленной-Узловой, селений Виноградное, Брагуны, Хангиш-Юрт. Замечено, что на всех посещенных участках заповедных территорий наблюдается интенсивный выпас скота, что проявляется в нарушении растительного покрова, наличии многочисленных троп, обнажении почвенного покрова (в окрестностях с. Виноградное), обилие заносных сорных и рудеральных видов растений. В лесах всюду отмечено обилие сушняка – гниющих ветвей, стволов. В местах бывших дубрав многие (обширные) территории заняты плотными зарослями вейника и пырея с многочисленными гниющими пнями, колючими и другими кустарниками. Территория заказника нуждается в санитарно-экологическом уходе.

В настоящее время только заповедники и заказники в состоянии обеспечить по настоящему охрану всего многообразия обитающих в них живых организмов, полезных растений. В связи с этим актуальной является реальная степень изученности их природы, и прежде всего растительного покрова. Флористические сводки, содержащие исчерпывающие сведения о видовом составе растений, их географическом распространении, условиях обитания, встречаемости, являются научной основой для разработки мер по охране их генофонда [1-10]. Флористическое изучение лесов этих территорий имеет производственно-практическое значение, особенно для правильной оценки их фиторесурсного потенциала, проведения лесовосстановительных работ и организации природоохранной деятельности в заказнике.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования является флора государственного биологического заказника «Брагунский». Понятие «флора» охватывает все флористические комплексы, формирующиеся на различных субстратах.

Материалом для данной статьи послужили экспедиционные исследования, проведенные в 2010-2018 годах сотрудниками Академии наук Чеченской Республики и Комплексного НИИ им. Х.И. Ибрагимова РАН на территории заказника. В летне-осенний периоды посещены разные его участки и местообитания заказника. Учитывались видовой состав флоры, распространение и встречаемость конкретных видов. Собраны гербарный материал, пополнивший коллекционный фонд КНИИ РАН, и фотоматериалы.

Для уточнения видов использована 3-томная «Флора Северного Кавказа» А.И. Галушко [11].

Научные (латинские) названия видов, родов и семейств приведены по С.К. Черепанову [12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Растительный покров. Сохранившиеся лесные территории заказника местами с сильно изреженным древостоем и густыми зарослями *Rubus caucasicus* L., либо с хорошо развитым травянистым ярусом. В пологе более густых насаждений хорошо развита лесная подстилка из опавших листьев деревьев и кустарников – *Populus hybrida* Bieb., *Quercus robur* L., *Acer campestre* L., *Salix alba* L., *Morus nigra* L., *Crataegus pallasii* Griseb., *Ulmus glabra* Huds., *Ulmus suberosa* Moench, *Cornus mas* L., *Swida australis* (C.A. Mey.) Pojark. ex Grossh.), *Ulmus suberosa* Moench *Viburnum opulus* L., реже *Sambucus nigra* L. и *Sambucus*

ebulus L. Повсеместно, особенно часто вдоль берега р. Терек, встречается заросли *Amorphia fruticosa* L..

Лес в окрестностях Хангиш-Юрта сильно изрежен. Представлен в основном зарослями *Tamarix ramosissima* Ledeb., *Grataedus pentagyna* Waldst. et Kit., *Elaeagnus caspica* Grossh., *Prunus spinosa* L. – в виде кустарника и дерева, реже *Salix alba* L., яблоней восточной (*Malus orientalis* Uglitzk.), грушей кавказской (*Pyrus caucasica* Fed.), алычой (*Prunus divaricata* Ledeb.). Часто они переплетены третиными лианами: древесной – обвойником греческим (*Periploca graeca* L.) и травянистой – хмелем обыкновенным (*Humulus lupulus* L.). Местами заросли труднопроходимы. Значительные площади здесь заняты пастбищами.

Из видов, занесённых в Красную книгу Чеченской Республики (2007), на обследованной территории Брагунского заказника выявлены: *Cydonia oblonga* Mill., *Malus orientalis* Uglitzk., *Periploca graeca* L., *Vitis sylvestris* Gmel., *Althaea officinalis* L. и *A. armeniaca* Ten.), *Erianthus ravennae* (L.) Beauv.).

Для исследованной территории Брагунского заказника (рис. 1) составлен список местной флоры, отмечены фенологическое состояние каждого вида, его встречаемость на данной территории, состояние их популяций, собран научный гербарий. В камеральных условиях по определителям А.А. Гроссгейма [13,14]; А.И. Галушко [15] и «Деревья и кустарники Северного Кавказа» [2,3] уточнялась видовая принадлежность растений.

Учитывая фитообразное флоры, различные сроки вегетации, цветения и плодоношения видов, для более полного их учета, одну и ту же территорию посещали в разные сроки. По этой причине некоторые участки заказника, оставшиеся неизученными, нуждаются в дополнительных исследованиях.

После уточнения выявленных видов для посещенных территорий составлен сводный систематический список флоры с указанием семейств, латинских и русских названий видов растений.

В период экспедиций велись полевые записи, готовился иллюстрационный материал (фотографии конкретных видов растений, различных растительных группировок и видов ландшафтов), которые будут использованы при подготовке подробного отчета и научных публикаций.

Ниже приводится систематический список сосудистых, цветковых (двудольных) растений исследованной части территории заказника «Брагунского». Для удобства пользования семейства и виды в нем расположены в порядке латинского алфавита.



Рисунок 1. Новая карта–схема Брагунского заказника

Одной из важнейших характеристик флоры является общая численность слагающих её видов, т.е. систематический состав, служащий показателем его количественного состояния. Флора Брагунского заказника насчитывает 237 видов сосудистых растений, относящихся к 175 родам и 53 семействам. Структура флоры выявляется при рассмотрении состава и определении роли ведущих по количеству таксонов – семейств и родов. В исследуемом заказнике наиболее часто встречаются виды семейств: Asteraceae – 37, Lamiaceae – 21, Rosaceae – 20, Poaceae – 23, Fabaceae – 11, Caryophyllaceae – 11, Apiaceae – 11, Brassicaceae – 11, Cyperaceae – 12, Scrophylaceae – 10, Orchidaceae – 3, Родовой коэффициент, представляющий собой отношение числа видов к числу родов, равен 1,62.

Географический анализ. Неотъемлемой составляющей анализа флоры является выделение географических элементов, т. е. подразделение исследуемой флоры на группы видов, имеющих сходное распространение. В исследуемой флоре выделено 22 геоэлемента, объединенных в 6 групп (геотипов): плюрирегиональные, общеголарктические, бореальные, древнесредиземноморские, связующие и адвентивные виды.

Соотношение количественного состава групп геоэлементов флоры Чеченской Республики приведено в таблице 1.

Таблица 1. Соотношение групп геоэлементов флоры Чеченской Республики

№ пп	Группа геоэлементов	Кол-во видов	% участия
1	Плюрирегиональные	8	3,37
2	Общеголарктические	79	33,33
3	Бореальные	68	28,69
4	Древнесредиземноморские	47	19,83
5	Связующие	29	12,23

6	Адвентивные	6	2,53
---	-------------	---	------

При биоморфологическом анализе флоры (таблица 2) замечено наибольшее участие в ней гемикриптофитов, насчитывающих 115 (49,78%) видов, то есть около 2/3 всей здешней флоры. На втором месте стоят терофиты 48 (20,25%) видов. Третье место занимают фанерофиты – 40 (10 %) видов, среди которых доминируют нанофанерофиты – 17 (7,17%) видов флоры; в данной биоморфе на них приходится 42,5 %. Хамефитов в исследуемой флоре – 15 (6,32%) видов. Наименее представлены криптофитоты – 10 (4,21 %) видов.

Таблица 2. Биоморфологический спектр флоры заказника «Брагунского»

БИОМОРФА	Ph = 40 (10,0%)				Ch	НК	К	Т
	Phmg	Phms	Phm	Phn				
Кол-во видов	2	10	11	17	15	115	10	48
% от общего числа	0,84	4,21	4,64	7,17	6,33	48,52	4,21	20,25

Раритетные и подлежащие охране виды. Анализом ареалов и состояния популяций установлено, что в охране нуждаются 22 вида редких растений, занесенные в федеральную и региональные Красные книги [1,5]: лук каспийский (*Allium caspium*), алтей армянский (*Althaea armeniaca*), алтей лекарственный (*Althaea officinalis*), астрагал коротколодочковый (*Astragalus brachylobus*), астрагал каракугинский (*Astragalus karakugensis*), астрагал Леманна (*Astragalus lehmannianus*), астрагал длинноцветковый (*Astragalus longipetalus*), калофака волжская (*Calophaca wolgarica*), змеевка болгарская (*Cleistogenes bulgarica*), ломонос восточный (*Clematis orientalis*), (*Crypsis aculeate*), айва продолговатая (*Cydonia oblonga*), башмачок настоящий (*Cypripedium calceolus*), гвоздика ланцетная (*Dianthus pallens*), гвоздика изменчивая (*Dianthus polymorphus*), эфедра двухколосная (*Ephedra distachya*), хвощ ветвистый (*Equisetum ramosissimum*), эremosпартон безлистный (*Eremosparton aphyllum*), эриантус Равенны (*Erianthus ravennae*), молочай волнистый (*Euphorbia undulate*), ферула каспийская (*Ferula caspica*), бессмертник (цмин) песчаный (*Helichrysum arenarium*), императа цилиндрическая (*Imperata cylindrical*), касатик желтый (*Iris pseudacorus*), кермек широколистный (*Limonium platyphyllum*), мак песчаный (*Papaver arenarium*), обвойник греческий (*Periploca graeca*), груша иволистная (*Pyrus salicifolia*), чебрец Палласа (*Thymus pallasianus*), тюльпан Биберштейна (*Tulipa biebersteiniana*), астрагал Шренка (*Tulipa schrenkii*), виноград лесной (*Vitis sylvestris*).

Строгой охране подлежат реликтовые, ценные хозяйственном и научном отношениях виды, а также участки естественной полупустынной растительности и реликтовых лесных массивов вдоль бывших русел рек и водоемов.

Растительные ресурсы заказника. Флора заказника богата растениями, используемыми в различных областях народного хозяйства. Выделены следующие полезные группы: лекарственные, пищевые, кормовые, ядовитые, декоративные, склонно-закрепительные. К таковым относятся: хвощ ветвистый (*Equisetum ramosissimum*), телиптерис болотный (*Thelypteris palustris*), василек солнечный (*Centaurea solstitialis*), чернокорень лекарственный (*Cynoglossum officinale*), жимолость душистая, каприфоль (*Lonicera caprifolium*), гвоздика ланцетная (*Dentaria lanceolatus*), солянка древовидная (*Salso-la dendroides*), гипсолюбка метельчатая (*Gypsophila paniculata*), гипсолюбка козелецелистная (*Gypsophila scorzonrifolia*), астрагал Лемана (*Astragalus lehmannianus*), солодка голая (*Glycyrrhiza glabra*), донник лекарственный (*Melilotus officinalis*), живучка хиосская (*Ajuga chia*), чебрец Палласа (*Thymus pallasianus*), алтей армянский (*Althaea armeniaca*) и алтей лекарственный (*Althaea officinalis*), шелковица белая (*Morus alba*), шелковица черная (*Morus nigra*), крушина ломкая, ольховидная (*Frangula alnus*), жестер слабительный (*Rhamnus cathartica*), жёстер лапатчато-листный (*Rhamnus spathulifolia*), репейничек аптечный (*Ag-rimonia eupatoria*), абрикос обыкновенный (*Arminiaca vulgaris*), боярышник сомкнуто-чашелистиковый (*Crataegus curvisepala*), боярышник однопестичный (*Crataegus monogyna*), слива растопыренная, алыча (*Prunus divaricata*), слива степная, терн (*Prunus stepposa*), груша кавказская (*Pyrus caucasica*), роза щитконосная (*Rosa corymbifera*), шиповник собачий (*Rosa canina*), ежевика сизая (*Rubus caesius*), вероника колосистая (*Veronica spicata*) [1,5].

Заключение. По нашим предварительным подсчетам, в Брагунском заказнике произрастают более 25 видов растений, имеющих лечебное применение. Некоторые из них могут быть использованы и пищевых целях, в том числе плодово-ягодные и орехоплодные

растения. Группа пищевых растений включает 20 видов. Много кормовых (60 видов), а также пригодных для использования в декоративном садоводстве при озеленении улиц городов и других населённых пунктов (около 50 видов). В группе склоно-закрепителей насчитывается около 20 видов, К ядовитым растениям, вызывающим отравления у скота, реже у людей, – 15 видов.

При рациональном использовании растительных ресурсов Брагунский заказник может служить неисчерпаемым источником ценных пищевых, лекарственных, технических и других полезных растений.

Во флоре заказника присутствуют виды, включенные в «Красную книгу Чеченской Республики» [16, 17]: эфедра (хвойник) двухколосная, скумпия кожевенная, обвойник греческий, яблоня восточная, миндаль низкий, груша иволистная, марена грузинская, виноград лесной, эриантус Равенны, виноград лесной, айва продолговатая.

Географический анализ свидетельствует о общеголарктическо-бореальном характере исследуемой флоры, так как эта группа содержит более половины всей флоры. Выявленный флористический состав Брагунского заказника насчитывает 237 вида из 175 родов и 53 семейств. На территории заказника произрастает более 15 эндемиков, разных статусов и 25 реликтовых видов различных геологических эпох. Описаны растения, используемые в народном хозяйстве.

Растения с полезными свойствами в составе изучаемой флоры представлены медоносными, кормовыми, пищевыми, декоративными, лекарственными растениями и насчитывают 52 вида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тайсумов, М. А. Анализ флоры Чеченской Республики. [Текст] / М. А. Тайсумов — Грозный, 2012, — 320 с.
2. Галушко, А. И. Анализ флоры Чеченской Республики. [Текст] / А. И. Галушко — Грозный: Чечено-Ингушское книжное изд-во, 1975. - 118 с.
3. А. И. Галушко. Деревья и кустарники Северного Кавказа. [Текст] / А. И. Галушко — Нальчик: Каб - Балк. Кн. изд-во, 1967. - 534 с.
4. Умаров М.У., Тайсумов М.А. Дендрофлора Чеченской Республики: латинские, русские и чеченские названия. [Текст] / М. У. Умаров, М. А. Тайсумов // Вестник Чеченского государственного университета. Вып. 1 -Грозный: ЧГУ, 2009. - С. 96-104.
5. Умаров М.У. Растительные ресурсы Чеченской Республики, перспективы использования и охраны . [Текст]/ Умаров М.У. // Матер. Всерос. научной конфер. - Грозный, 2003. – С. 188-224.
6. Умаров, М. У., Тайсумов, М. А. Третичные реликты флоры Чеченской Республики [Текст] / М. У. Умаров, М. А. Тайсумов //Вестник Академии наук Чеченской Республики. Вып. № 2 (23), - 2014. - С. 34-41.
7. Гроссгейм Растительные богатства Кавказа [Текст] / Гроссгейм — М., 1952 — 630 с.
8. Тайсумов, М. А., Умаров, М. У., Астамирова, М. А., Абдурзакова, А. С. Видовой потенциал полезных растений горных районов Чеченской Республики [Текст] / М. А. Тайсумов, М. У. Умаров, М. А. Астамирова, А. С. Абдурзакова // Вестник Красс ГАУ, № 1 — 2015. — С. 149 - 155

9. Тайсумов, М. А., Умаров, М. У., Абумуслимов, А. А. К степной флоре Чеченской Республики / М. А. Тайсумов, М. У. Умаров, А. А. Абумуслимов [Текст] // Матер. V международн. симпоз.. — Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2009. — С. 641 - 643
10. Тайсумов М.А. Умаров М.У., Магомадова Р.С. Анализ растительного покрова урочище Киисык Шелковского района Чеченской Республики / Тайсумов М.А. Умаров М.У., Магомадова Р.С. [Текст] // Известия ДГПУ, № 1 - 2016 - С. 34-41.
11. Галушко А.И. Флора Северного Кавказа. [Текст]/ Галушко А.И. - Ростов н/Д: РГУ, 1978-1980: Т. 1, 1978. – 317 с.; Т. 2, 1980. – 350 с.; Т. 3, 1980. - 327 с.
12. Черепанов С.К. Сосудистые растения России и сопредельных государств.[Текст] /Черепанов С.К. - СПб.: Мир и семья - 95, - 1995. 990 с.
13. Гроссгейм А.А. Анализ флоры Кавказа [Текст] / Гроссгейм А.А. //Труды Ботанического института Азерб. ФАН СССР, вып. 1. - Баку, 1936. - 260 с.
14. Гроссгейм А.А. Растительный покров Кавказа. [Текст] / Гроссгейм А.А. - М.: Изд-во МОИП, 1948. – 267 с.
15. Галушко А.И. Определитель растений сенокосов и пастбищ Северного Кавказа [Текст] / Галушко А.И.// Учёные записки Кабардино-Балкарского гос. унта. Серия биология, вып. 23 - Нальчик : Каб-Балк. Кн. Изд-во,1964. - С. 1-372.
16. Красная книга Чеченской Республики. [Текст] / {surnames_reversed} — 2 издание. — Грозный, 2007 — 432 с.

REFERENCES

1. Taisumov, M. A. Analysis of the flora of the Chechen Republic. [Text] / M. A. Taisumov - Grozny, 2012, - 320 p.
2. Galushko, A. I. Analysis of the flora of the Chechen Republic. [Text] / A. I. Galushko - Grozny: Chechen-Ingush Book Publishing House, 1975. - 118 p.
3. A. I. Galushko. Trees and shrubs of the North Caucasus. [Text] / A. I. Galushko - Nalchik: Kab - Balk. Book publishing house, 1967. - 534 p.
4. Umarov M.U., Taisumov M.A. Dendroflora of the Chechen Republic: Latin, Russian and Chechen names. [Text] / M. U. Umarov, M. A. Taisumov // Bulletin of the Chechen State University. Vol. 1 - Grozny: ChSU, 2009. - pp. 96-104.
5. Umarov M.U. Plant resources of the Chechen Republic, prospects for use and protection. [Text]/ Umarov M.U. // Mater. All-Russian scientific conference. - Grozny, 2003. – P. 188-224.
6. Umarov, M. U., Taisumov, M. A. Tertiary relics of the flora of the Chechen Republic [Text] / M. U. Umarov, M. A. Taisumov // Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic. Vol. No. 2 (23), - 2014. - P. 34-41.
7. Grossheim Plant wealth of the Caucasus [Text] / Grossheim - M., 1952 - 630 p.
8. Taisumov, M. A., Umarov, M. U., Astamirova, M. A., Abdurzakova, A. S. Species potential of useful plants in the mountainous regions of the Chechen Republic [Text] / M. A. Taisumov, M. U Umarov, M. A. Astamirova, A. S. Abdurzakova // Bulletin of Krass GAU, No. 1 - 2015. - P. 149 - 155
9. Taisumov, M. A., Umarov, M. U., Abumuslimov, A. . A. To the steppe flora of the Chechen Republic / M. A. Taisumov, M. U. Umarov, A. A. Abumuslimov [Text] // Mater. V in-

ternational symposium.. - Orenburg: ИПК "Gazprompechat" LLC "Orenburggazpromservice", 2009. - P. 641 - 643

10. Taisumov M.A. Umarov M.U., Magomadova R.S. Analysis of the vegetation cover of the Kiisyk tract, Shelkovsky district of the Chechen Republic / Taisumov M.A. Umarov M.U., Magomadova R.S. [Text] // News of the DSPU, No. 1 - 2016 - pp. 34-41.

11. Galushko A.I. Flora of the North Caucasus. [Text]/ Galushko A.I. - Rostov n/d: RSU, 1978-1980: T. 1, 1978. – 317 pp.; T. 2, 1980. – 350 p.; T. 3, 1980. - 327 p.

12. Cherepanov S.K. Vascular plants of Russia and adjacent states. [Text] / Cherepanov S.K. - St. Petersburg: Mir i family - 95, - 1995. 990 p.

13. Grossheim A.A. Analysis of the flora of the Caucasus [Text] / Grossheim A.A. // Works of the Botanical Institute of the Azerbaijan FAN USSR, issue 1. - Baku, 1936. - 260 p.

14. Grossgeim A.A. Vegetation cover of the Caucasus. [Text] / Grossgeim A.A. - M.: Publishing house of MOIP, 1948. - 267 p.

15. Galushko A.I. Identifier of plants of hayfields and pastures of the North Caucasus [Text] / Galushko A.I.// Scientific notes of the Kabardino-Balkarian state. unta. Series biology, issue 23 - Nalchik: Kabardino-Balkarian. Book. Publishing House, 1964. - P. . 1-372.

16. The Red Book of the Chechen Republic. [Text] / {surnames_reversed} - 2nd edition. – Grozny, 2007 - 432 p.

17. The Red Book of the RSFSR. [Text] / {surnames_reversed} -T. 2. – M.: Rosagropromizdat, 1988. - 598 p.

Физико-математические науки / Physical and mathematical sciences

1.3.8. Физика конденсированного состояния

УДК: 544.723

DOI: 10.69537/VKNIIRAN.2024.18.3.008

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ ИЗОПРОПАНОЛ –
ГЛИЦЕРИН – ВОДА

© Альтемиров Магомед Алхазурович (а), Джамбулатов Роман Суламбекович (b)

(а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, отдел физико-математических исследований, младший научный сотрудник, m_altemirov@bk.ru, г. Грозный

(b) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук, отдел физико-математических исследований, заведующий отделом, научный сотрудник, Чеченский Государственный Университет им. А.А. Кадырова, asldzam@mail.ru, г. Грозный

Аннотация. В работе приведены результаты экспериментальных и теоретических исследований концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции водных растворов тройных систем изопропанол-глицерин-вода при температурах 293,15 и 303,15К. Показана актуальность исследований концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции, поскольку для указанных систем в открытой печати отсутствуют данные. Для получения наиболее объективных значений, экспериментальные исследования проводились двумя независимыми методами: методом висящей капли на тензиометре DSA-100 и отрыва кольца Дю Нуи на тензиометре К-100 (KRUSS). Каждое измерение поверхностного натяжения, независимо от метода повторялось многократно (не менее 10 измерений для каждой точки) Максимальная погрешность измерения поверхностного натяжения не превышает 0,2%. По полученным экспериментальным данным проведен расчет адсорбции изученных растворов по уравнению (N-вариант по Гугенгейму и Адаму).

Ключевые слова: поверхностное натяжение, многокомпонентные системы, метод висящей капли, метод отрыва кольца Дю Нуи, адсорбция.

STUDIES OF SURFACE PROPERTIES OF ISOPROPANOL-GLYCEROL-WATER
SYSTEMS

© Altemirov Magomed Alkhazurovich (a), Dzhambulatov Roman Sulambekovich (b).

(a) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences
Academy of Sciences, Department of Physical and Mathematical Research, Junior Researcher,
m_altemirov@bk.ru, Grozny.

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences
Department of Physical and Mathematical Research, Head of Department, Research Associate,
Chechen State University named after A.A. Kadyrov, Grozny

Abstract. The paper presents the results of experimental and theoretical studies of the concentration dependence of surface tension and adsorption of aqueous solutions of ternary systems isopropanol-glycerol-water at temperatures of 293.15 and 303.15K. The relevance of studies of the concentration dependence of surface tension and adsorption is shown, since there are no data for these systems in the open press. In order to obtain the most objective values, experimental studies were carried out by two independent methods: the hanging drop method on a DSA-100 tensiometer and the Du Nouy ring detachment method on a K-100 tensiometer (KRUSS). Each surface tension measurement, regardless of the method, was repeated many times (at least 10 measurements for each point). The maximum error of surface tension measurement does not exceed 0.2%. According to the experimental data obtained, the adsorption of the studied solutions was calculated using the equation (N-variant according to Guggenheim and Adam).

Key words: surface tension, multicomponent systems, hanging drop method, Du Nouy ring detachment method, adsorption.

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностное натяжение является важным параметром поверхности жидкости, поскольку оно дает информацию о структуре и межмолекулярных взаимодействиях чистых соединений и их смесей. С точки зрения применения, значения поверхностного натяжения (ПН) играют важную роль при переносе массы и энергии через границу раздела фаз [15]. Поэтому этот параметр влияет на различные промышленные процессы, такие как разделение жидкости и жидкости, экстракция, адсорбция, дистилляция и производительность биологических мембран [8].

В статье проведены исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения тройных растворов (изопропанол-глицерин-вода) во всем диапазоне концентраций и атмосферном давлении при температурах 293,15 и 303,15К. Как показал анализ литературы, сведения по концентрационной зависимости поверхностного натяжения, представленные в работе, в открытой печати отсутствуют, поэтому, дополнительно, могут служить в качестве справочной информации.

На основе полученных экспериментальных данных проведен расчет адсорбции компонентов раствора. Расчеты проведены по ранее полученному уравнению Дадашева Р.Х. (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) в предположении об идеальности растворов. Показано, что суммарная адсорбция компонентов по разрезам тройной системы близки по форме.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследования концентрационной зависимости ПН органических растворов имеют важное значение в различных областях науки и техники, включая химию, биологию и экологию.

Величина ПН композиций органических соединений важны в таких технологических процессах как эмульгирование, смачивание и адсорбция. Например, значения ПН растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) могут использоваться для оптимизации процессов очистки сточных вод и повышения эффективности различных производственных процессов с их участием. Кроме того, понимание концентрационных зависимостей ПН позволяет контролировать состав жидких растворов и оптимизировать методы очист-

ки питьевой воды. Это особенно актуально в свете глобальных проблем, связанных с загрязнением водоемов и нехваткой чистой воды.

Изучение ПН также способствует развитию теоретических основ физической химии. Значения ПН является отправной точкой для выявления целого ряда практически важных характеристик поверхностного/межфазного слоя жидкости (адсорбции, смачиваемости, сил когезии и т.д.), а также корреляции величины ПН с объемными свойствами жидкостей [6], которые позволяют углубить понимание взаимосвязи между поверхностными и объемными свойствами что, в совокупности, может привести к созданию более точных моделей для предсказания поведения жидкостей в различных условиях.

Наконец, исследования концентрационной зависимости ПН органических растворов могут быть использованы для разработки новых материалов и технологий. Например, изменения в структуре жидкостей при добавлении различных компонентов могут быть применены для создания более эффективных моющих средств или для улучшения свойств строительных материалов [5,7].

Изучение адсорбции также способствует развитию теоретических основ физической химии. Понимание механизмов адсорбции помогает в создании более точных моделей для предсказания поведения веществ в растворах. Исследования показывают, что влияние различных факторов (таких как температура, концентрация и природа адсорбента) влияют на эффективность адсорбции, что имеет определяющее значение для дальнейшего поиска новых материалов и технологий их получения [4].

С учетом глобальных экологических проблем, измерение адсорбции позволяет разрабатывать новые адсорбенты для более эффективного удаления токсичных веществ из водных растворов.

Таким образом, исследования концентрационной зависимости поверхностного натяжения и адсорбции органических растворов с помощью современных средств и методик остается актуальным с практической и теоретической точки зрения.

Известно, что для описания капиллярных явлений теоретической основой является уравнение Лапласа, поскольку позволяет связать градиент давления с поверхностным натяжением на границе раздела сосуществующих фаз [3]:

$$\Delta P = 2T/R \quad (1)$$

где: ΔP - разность давлений внутри и вне жидкости (в Па или Н/м²)

T - поверхностное натяжение жидкости (в Н/м или Дж/м²)

R - радиус кривизны поверхности жидкости (в метрах)

Другими словами уравнение (1) показывает, что разность давлений внутри и вне жидкости пропорционально величине ПН жидкости и обратно пропорциональна радиусу кривизны ее поверхности.

Для повышения достоверности результатов в работе использованы несколько методов измерения ПН (метод висящей капли и отрыва кольца Дю Нуи), о которых подробно можно ознакомиться в работах [1-3, 13,14].

Если описать вкратце – метод висящей капли, относится к статистическим методам измерения жидкости и суть этого метода заключается в том, что под действием сил гравитации величина ПН будет иметь форму не сферы, а некоторой фигуры вращения. По фо-

тографиям профиля таких капель, по уравнению Лапласа, определяются значения ПН жидкости [3].

Для определения поверхностного натяжения методом висящей капли используется при-

ближенное уравнение, для чего необходимо определить $S = \frac{d_s}{d_m}$, где d_m – максимальный диаметр капли (пузырька); d_s – диаметр, измеренный на расстоянии d_m от нижней точки капли. Расчет ПН проводится по формуле:

$$\sigma = \frac{d_m^2 \Delta \rho g}{H} \quad (2)$$

где $\Delta \rho$ – разность плотности жидкости и атмосферы; g – гравитационная константа; H – безразмерный параметр, который приводится в таблицах Бешфорта, Адамса и Штауффера в зависимости от параметра S [3].

Аппаратное обеспечение и алгоритм проведения измерений подробно освещены в работах [1,2, 12-14].

Что касается метод отрыва кольца Дю Нуи – этот метод также является классическим методом измерения ПН жидкостей, благодаря применению прецизионной установки (тензиометр К-100), обладающего высокой точностью измерения ($\Delta \pm 0.1$ мН/м). Суть данного метода заключается в измерении силы, необходимой для отрыва тонкого кольца с поверхности жидкости. Известно, что чем больше величина ПН, тем больше сила, необходимая для отрыва кольца от поверхности измеряемой жидкости. Эта сила измеряется и с помощью уравнения (3) определяется величина ПН исследуемого раствора [1,3].

$$\sigma = \frac{F_{max} - F_v}{L \cos \theta} \quad (3)$$

где: F_{max} – максимальное усилие, необходимое для отрыва кольца от поверхности; F_v – сила, обусловленная гидростатическим столбом жидкости, находящейся под кольцом; L – длина смачивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Используемые материалы: изопропанол (массовая доля = 0,999), глицерин (массовая доля = 0,999). Вода – бидистиллят.

Поверхностное натяжение чистых компонентов при 293,15 К. сравнивали с данными, приведенными в справочнике [11]. Полученные значения (в пределах погрешности эксперимента) соответствуют имеющимся литературным данным.

2. Методика и аппаратура: поверхностное натяжение каждого образца жидкости (чистой или смеси) измерялось с помощью методов висящей капли (DSA-100 «KRUSS») и методом отрыва кольца Дю Нуи (К-100 «KRUSS»).

Тензиометр DSA-100 измерительная система с модульной конструкцией, состоящей из легко встраиваемых компонентов, таких как температурной камеры, контролируемая компьютерной программой оптика и систем дозирования. Программное обеспечение

системы позволяет проводить видеозапись, делать снимки профилей капли и сохранять для последующего использования. Заявленная производителем погрешность измерения для растворов достигает $\pm 0.2\%$.

Автоматические тензиометры К-100 спроектированы для многостороннего применения в практике прецизионного измерения ПН жидких сред. Измерение ПН жидкости на тензиометре К-100 основано на использовании стандартного измерительного элемента – платинового кольца. Перед каждым измерением платиновое кольцо полностью очищалось и прокаливалось.

Каждое измерение ПН, независимо от метода повторялось многократно (не менее 10 измерений для каждой точки) для повышения точности результатов измерений.

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 1.

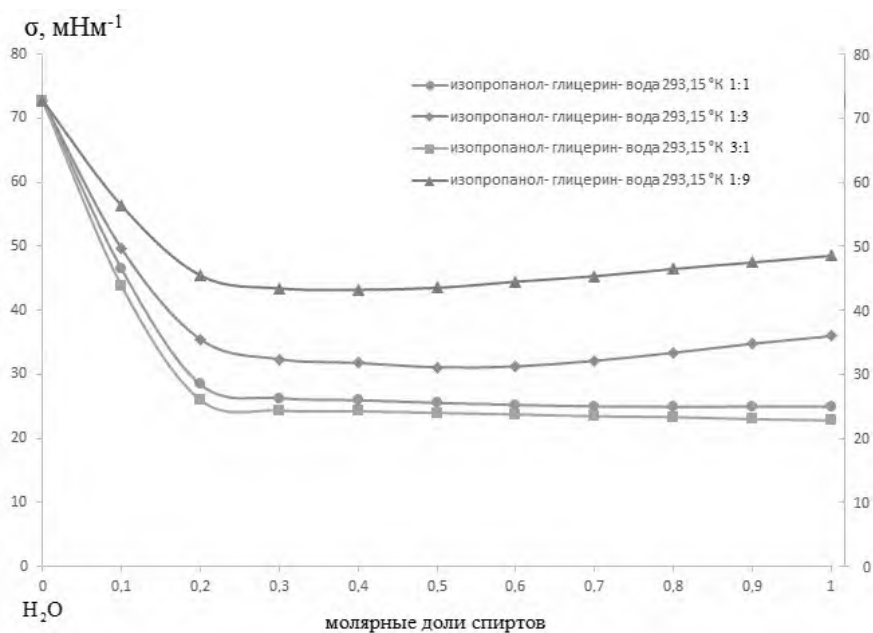


Рис. 1. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем, при 293,15 К

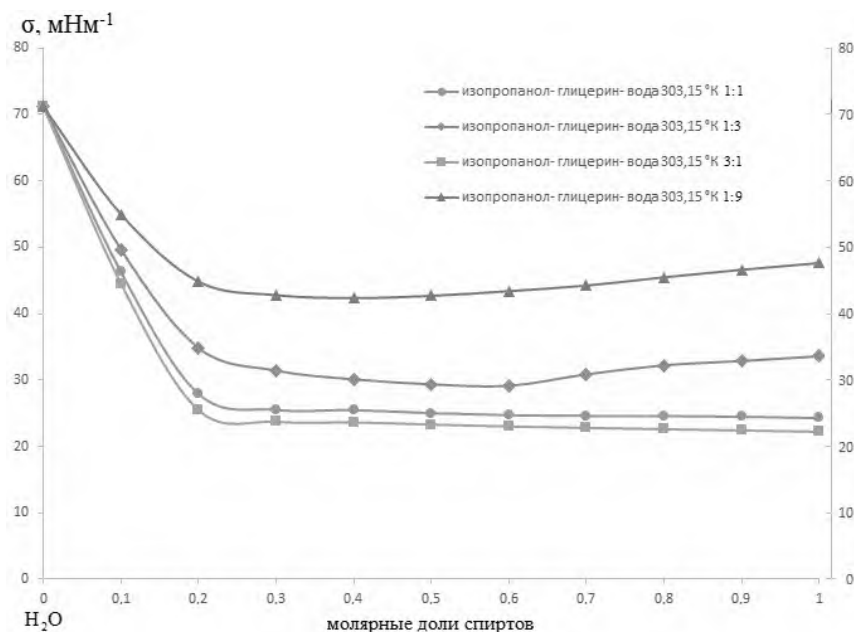


Рис. 2. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения тройных систем, при 303,15 К

Как видно из представленных данных (рис.1), изотермы ПН всех изученных растворов претерпевают сильное снижение до от 0 до 0.2 молярных долей спиртов. Начиная с области составов 0.2-0.25 мол. доли спиртов изотермы ПН выходят на плато. Нужно отметить, что изотермы ПН тройной системы изопропанол-глицерин-вода (1:3) при концентрации 0,6 молярной доли компонентов наблюдается незначительный рост величины ПН, причина возникновения которого остается неясным. Существует предположение, что подобные особенности (минимумы, максимумы, точки перегиба) на кривых изотермы ПН связывают с образованием структур молекул в поверхностном слое [10], т.е, при определенных условиях (концентрации компонентов, температуры) в жидкостях могут образовываться микронеоднородности (кластеры), способные оказывать заметное влияние на температурную и концентрационную зависимость поверхностного натяжения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основе полученных экспериментальных результатов исследований зависимости ПН от составов компонентов в двойных и тройных растворах веществ проведены расчеты адсорбции (N-вариант по Гугенгейму и Адаму) и содержания компонентов в поверхностном слое.

Из-за отсутствия данных по термодинамическим активностям для этих систем, расчеты адсорбции и содержания компонентов в поверхностном слое проводились по формулам, полученным для идеальных растворов.

Для идеальных многокомпонентных растворов автором [9] получено выражение для N-варианта адсорбции:

$$\Gamma_m^n = -\frac{x_m(1-x_m)}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_m} \right)_{k_{ij}} \quad (4)$$

где x_m – молярные доли i -компонента; $K_{ij} = \frac{x_i}{x_j} = const$; $i, j \neq m$ – постоянная, которая определяет направление секущего разреза. Полученные результаты представлены на рис. 3.

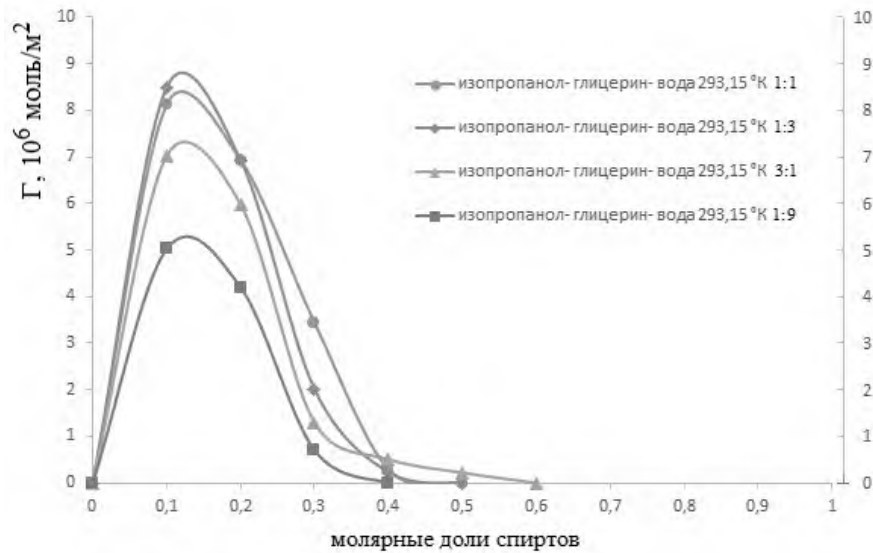


Рис.3. Концентрационная зависимость адсорбции в системе изопропанол-глицерин-вода (изопропанол:глицерин = 1:1), (изопропанол:глицерин = 3:1), (изопропанол:глицерин = 1:3), (изопропанол:глицерин = 1:9) при 293,15К

Из рис. 3,4 видно, что изотермы адсорбции достигают максимума около 0.15 молярных долей добавляемого компонента, т.е. 0.85 молярных долей воды независимо от температуры. Дальнейшее увеличение содержания спиртов приводит к снижению изотерм адсорбции до нуля при достижении концентрации в интервале 0,4-0,6 молярных долей компонентов.

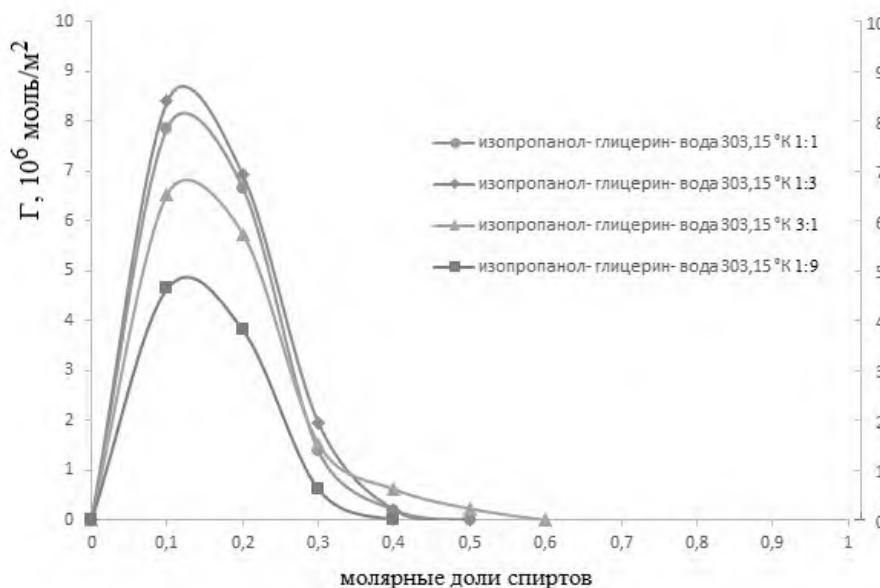


Рис.4. Концентрационная зависимость адсорбции в системе изопропанол-глицерин-вода (изопропанол:глицерин = 1:1), (изопропанол:глицерин = 3:1), (изопропанол:глицерин = 1:3), (изопропанол:глицерин = 1:9) при 303,15К

Таким образом, в изученных тройных системах органические вещества (изопропанол, глицерин) проявляют поверхностную активность по отношению к воде и, как следствие, адсорбируются положительно.

ВЫВОДЫ

Используя экспериментальные данные по тройным растворам, нами проведены расчеты суммарной адсорбции органических компонентов по формуле, полученной в работе [9]. Показано, что в изученных тройных растворах вода является инактивным компонентом. Добавки органических компонентов (изопропанол, глицерин) проявляют поверхностную активность к воде и, как следствие, адсорбируются положительно. Показано, что общим для всех изученных систем является то, что суммарные адсорбции компонентов по разрезам тройных систем близки по форме, т.е. проявляют близкую по величине поверхностную активность к воде, несмотря на имеющиеся различия в химическом строении органических компонентов (изопропанол – одноатомный, глицерин – трехатомный спирт).

ЛИТЕРАТУРА

1. Дадашев, Р. Х. Установка по исследованию поверхностных свойств границы раздела фаз (DSA-100) / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З. Элимханов // Вестник Академии наук ЧР. Грозный, 2011. №1 С. 13-17.
2. Andreas J.M. Boundary tension by pendant drops // The Journal of Physical Chemistry. 1938. V.42. № 8. P.1001-1019.
3. Адамсон А.В. Физическая химия поверхностей / А.В. Адамсон. Л.: Мир, 1979. 568 с.
4. Чугунов А.Д., Филатова Е.Г. Адсорбция нефтепродуктов модифицированными и активированными адсорбентами // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология – 2021. – Т. 11. – № 2. – С. 318-325.
5. Rafati AA, Bagheri A, Khanchi AR, et al. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures // J. Colloid Interface Sci. 2011. N.355. P 252–258.
6. Сумм Б. Д. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей // Вестник московского университета. – 1999. – Т. 40. – № 6. – С. 400-405
7. Bagheri A, Fazli M, Bakhshaei M. Effect of temperature and composition on the surface tension and surface properties of binary mixtures containing DMSO and short chain alcohols // J. Chem Thermodyn. 2016.N.101 P 236–244.
8. Шевченко Т.В., Новикова Я.А., Санников Ю.Н., Бердова К.А. Способ изменения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ // Журнал Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2 (Ч. 26) – С. 5787-5790
9. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений / Р. Х. Дадашев М.: Физматиздат, 2008. 278 с.

10. Бродова И.Г., Попель П.С. Расплавы как основа формирования структуры и свойств алюминиевых сплавов. Екатеринбург, 2005, 369с.
11. Wohlfarth Ch. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. Supplement to IV/16. Springer. Berlin Heidelberg. New York. DOI: 10.1007/978-3-540-75508-1_48911.
12. Альтемиров М.А. Изучение поверхностных свойств тройных и боковых двойных растворов органических веществ // Вода: химия и экология. – 2023. – № 7. – С. 10-18. – DOI 10.58551/20728158_2023_7_10.
13. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцев, Е. А. Амелина – М.: Высшая школа, 2004. – 444 с.
14. Дадашев Р.Х. Измерение поверхностного натяжения методом висящей капли на тензиометре DSA-100 / Р. Х. Дадашев, Р. С. Джамбулатов, Д. З Элимханов // Сборник Тр. КНИИ РАН. Грозный, 2012. № 5 С. 3-7.
15. Bagheri A. Prediction of surface tension and surface concentration of binary refrigerant system (R290/R600a) at various temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Liquids 2016. N.54(6).P 1-13

REFERENCES

1. Dadashev, R. H. Installation for the study of surface properties of the interface (DSA-100) / R. H. Dadashev, R. S. Dzhambulatov, D. Z Elimkhanov // Bulletin of the Academy of Sciences of the Czech Republic. Grozny, 2011. №1 С. 13-17.
2. Andreas J.M. Boundary tension by pendant drops // The Journal of Physical Chemistry. 1938. V.42. № 8. P.1001-1019.
3. Adamson, A.V. Physical chemistry of surfaces / A.V. Adamson. L.: Mir, 1979. 568 с.
4. Chugunov, A.D.; Filatova, E.G. Adsorption of oil products by modified and activated adsorbents (in Russian) // Izvestiya vuzov. Applied chemistry and biotechnology - 2021. - Т. 11. - № 2. - С. 318-325.
5. Rafati AA, Bagheri A, Khanchi AR, et al. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures // J. Colloid Interface Sci. Colloid Interface Sci. 2011. N.355. P 252-258.
6. Summ B. D. New correlations of surface tension with volumetric properties of liquids // Bulletin of Moscow University. - 1999. - Т. 40. - № 6. - С. 400-405
7. Bagheri A, Fazli M, Bakhshaei M. Effect of temperature and composition on the surface tension and surface properties of binary mixtures containing DMSO and short chain alcohols // J. Chem Thermodyn. Chem Thermodyn. 2016.N.101 P 236-244.
8. Shevchenko T.V., Novikova Y.A., Sannikov Yu.N., Berdova K.A. Method of changing the surface tension of aqueous solutions of surfactants // Journal of Fundamental Research. - 2015. - NO. 2 (PART 26) - P. 5787-5790
9. Dadashev, R.H. Thermodynamics of surface phenomena / R.H. Dadashev, Moscow: Fizmatizdat, 2008. 278 с.
10. Brodova, I.G.; Popel, P.S. Melts as a basis of formation of structure and properties of aluminium alloys. Ekaterinburg, 2005, 369 pp.

11. Wohlfarth Ch. Surface Tension of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures. Supplement to IV/16. Springer. Berlin Heidelberg. New York. DOI: 10.1007/978-3-540-75508-1_48911.

12. Altemirov M.A. Study of surface properties of ternary and lateral double solutions of organic substances // Water: Chemistry and Ecology. - 2023. - № 7. - PP. 10-18. DOI 10.58551/20728158_2023_7_10.

13. Shchukin, E. D. Colloidal chemistry / E. D. Shchukin, A. V. Pertsev, E. A. Amelina - M.: Vysshaya shkola, 2004. - 444 с.

14. Dadashev R.H. Measurement of surface tension by the method of hanging drop on a DSA-100 tensiometer / R.H. Dadashev, R.S. Dzhambulatov, D.Z. Elimkhanov // Collection of Proc. of the KNII RAS. KNII RAS. Grozny, 2012. № 5 С. 3-7.

15. Bagheri A. Prediction of surface tension and surface concentration of binary refrigerant system (R290/R600a) at various temperatures and pressures // Physics and Chemistry of Liquids 2016. N.54(6).P 1-13

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИК $Pb(Zr, Ti)O_3-CdNb_2O_6$**

© Андрюшин Константин Петрович (а), Шилкина Лидия Александровна (b),
Нагаенко Александр Владимирович (с), Андрюшина Инна Николаевна (d),
Хасбулатов Сидек Ваханвич (е), (f), Резниченко Лариса Андреевна (g)

- (а) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону, кандидат физико-математических наук, kpandryushin@gmail.com.
Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, г.Грозный, kpandryushin@gmail.com, Ростов-на-Дону
- (b) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, научный сотрудник, lid-shilkina@yandex.ru, Ростов-на-Дону
- (с) Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, кандидат технических наук, nagaenko@sfedu.ru, Ростов-на-Дону
- (d) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, кандидат физико-математических наук, futur6@mail.ru, Ростов-на-Дону
- (е) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, отдел физико-математических исследований, кандидат физико-математических наук, sidek80@bk.ru, Грозный
- (f) Институт математики, физики и информационных технологий, Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, кафедра физическая электроника, доцент, кандидат физико-математических наук, sidek80@bk.ru, Грозный
- (g) Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, заведующий отделом интеллектуальных материалов и нанотехнологий, доктор физико-математических наук, профессор, ilich001@yandex.ru, Ростов-на-Дону

Аннотация. Твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы твердых растворов трехкомпонентной системы $(1-x)Pb(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3-x/2CdNb_2O_6$ с $x=0.025\div 0.100$, $\Delta x=0.025$. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура, электрофизические и теплофизические свойства этих керамик. Показано, что все исследованные твердые растворы можно разделить на две группы (с $x=0.025$ и с $x>0.025$), характеризующиеся различными особенностями изменения свойств при вариациях внешних воздействий. Это, вероятно, обусловлено переходом от структуры типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой к неоднородным ТР, состоящим из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки. Сделано заключение о целесообразности использования полученных данных при разработке подобных материалов устройств на их основе.

Ключевые слова: структура, микроструктура, PZT, $CdNb_2O_6$, пьезоэлектрические свойства.

CRYSTAL STRUCTURE, MICROSTRUCTURE AND ELECTRICAL PROPERTIES OF PB(ZI, TI)O₃-CDNB₂O₆ CERAMICS

**Andryushin Konstantin Petrovich (a), Shilkina Lidiya Aleksandrovna (b),
Nagaenko Alexander Vladimirovich (c), Nikolaevna Inna Andryushina (d),
Khasbulatov Sidek Vakhavich (e), Reznichenko Larisa Andreevna (f)**

(a) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,
Rostov-on-Don, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, kpandryushin@gmail.com,
Kh.I. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences,

kpandryushin@gmail.com, Grozny

(b) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,
Research Institute of Physics, Southern Federal University, 344090,

Stachki str. 194, Russia lid-shilkina@yandex.ru, Rostov-on-Don

(c) Institute of High Technologies and Piezotechnics of the Southern Federal University, Candi-
date of Technical Sciences, nagaenko@sfnu.ru, Rostov-on-Don

(d) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,
Rostov-on-Don, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, futur6@mail.ru, Rostov-on-
Don

(e) Kh.I. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Department of Ma-
terials Science, S.S., Candidate of Physical and Mathematical Sciences, sidek80@bk.ru, Rostov-
on-Don

(f) Institute of Mathematics, Physics and Information Technology, A.A. Kadyrov Chechen State
University, Department of Physical Electronics, Associate Professor, Candidate of Physical and
Mathematical Sciences, sidek80@bk.ru

(g) Scientific Research Institute of Physics of the Southern Federal University,
Rostov-on-Don, Head of the Department of Intelligent Materials and Nanotechnology, Doctor of
Physical and Mathematical Sciences, Professor, ilich001@yandex.ru

Abstract. Solid solution samples of the three-component system $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3-x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ with $x=0.025\div 0.100$, $\Delta x=0.025$ were obtained by solid-phase synthesis followed by sintering using conventional ceramic technology. The crystal structure, microstructure, electrophysical and thermophysical properties of these ceramics have been studied. It is shown that all the studied solid solutions can be divided into two groups (with $x=0.025$ and with $x>0.025$), characterized by different features of the change in properties with variations in external influences. This is probably due to the transition from a perovskite-type structure with a tetragonal (T) unit cell to inhomogeneous SS consisting of a series of T-phases with similar cell parameters. A conclusion is made about the expediency of using the data obtained in the development of similar materials for devices based on them.

Keywords. structure, microstructure, PZT, CdNb_2O_6 , piezoelectric properties.

ВВЕДЕНИЕ

Пьезоэлектрические керамические материалы за последние 70 лет нашли широкое применение в различных областях, связанных как с повседневной жизнью человека, так и различными этапами промышленного производства [1, 2]. Основой подавляющего большинства таких пьезоактивных керамик являются довольно глубоко исследованные твердые растворы (ТР) на основе системы цирконата-титаната свинца ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, PZT) [2, 3]. Однако, постоянно растущие требования к электрофизическим свойствам таких материалов практически исчерпали возможности данной базовой композиции. И это вынуждает многие научные группы проводить работы по улучшению технологичности и расширению спектра реализуемых в керамиках на их основе совокупностей параметров. Одним из возможных путей решения описанной проблемы является осуществление конструирования трехкомпонентных систем путем введения в базовые ТР PZT, например, неизоструктурных компонентов. Одним из возможных кандидатов является ниобат кадмия (CdNb_2O_6), имеющий структуру колумбита [4, 5] и применяемый в оптоэлектронике [6,7]. В разработанных указанным способом материалах может значительно расширяться спектр составов с разнообразными свойствами, и, как следствие, расширятся возможности для практического применения таких сред.

Таким образом, актуальным является разработка трехкомпонентной системы на основе неизоструктурных компонентов ТР PZT и соединения CdNb_2O_6 , установление корреляционных связей состав-структура-свойства в широком диапазоне внешних воздействий, что и стало целью настоящей работы.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ. МЕТОДЫ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И ДИАГНОСТИКИ

Объектом исследования явились ТР на основе системы $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.025 \div 0.100$, $\Delta x=0.025$. Образцы получены твердофазным синтезом в две стадии и спечены по обычной керамической технологии с элементами горячего формования, когда внешнее давление прикладывается кратковременно к спекаемой заготовке в момент наибольшей скорости пластического течения, т.е. при температуре, составляющей $\sim 0.7 T_{\text{опт}}$. ($T_{\text{опт}}$ - оптимальная температура спекания, $T_{\text{сп}}$). время действия приложенного давления составляет ~ 0.5 час. Такая процедура должна обеспечить тестуированность микроструктуры керамик и улучшение их макрооткликов: $T_{\text{синт.1}}=1170\text{K}$, $\tau_{\text{синт.1}}=4$ ч., $T_{\text{синт.2}}=1220\text{K}$, $\tau_{\text{синт.2}}=10$ ч., $T_{\text{спек.}}=1490\text{K}$, в зависимости от состава.

Изготовление измерительных образцов включало две технологические операции: механическую обработку и нанесение электродов. Поисковые измерительные образцы изготавливали в виде дисков $\varnothing 10 \times 1$ мм. Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6-му классу точности. Электроды наносили на плоские поверхности двукратным вжиганием серебрясодержащей пасты при температуре (1070 ± 20) К в течение 0.5 ч.

Рентгенографические исследования проводились методом порошковой дифракции с использованием дифрактометров ДРОН-3 (CoK_α -излучение; Mn-фильтр; схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Исследовались измельченные керамические объекты, что позволяло исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе получения керамик. Расчет структурных параметров производился по стандартным методикам. Погрешности измерений структурных пара-

метров имеют следующие величины: линейных $\Delta a = \Delta b = \Delta c = \pm(0.002 \div 0.004) \text{ \AA}$; угловых $\Delta\beta = 3'$; объема $\Delta V = \pm 0.05 \text{ \AA}^3$ ($\Delta V/V \cdot 100\% = 0.07\%$), Т-тетрагональная фаза, Rh-ромбоэдрическая фаза, С- кубическая фаза, Pcs-псевдокубическая (фаза нечеткой симметрии), RFS- область нечеткой симметрии.

Зависимости действительной и мнимой частей относительной комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*/\varepsilon_0 = \varepsilon'/\varepsilon_0 - i\varepsilon''/\varepsilon_0$ ($\varepsilon_0 = 8.75 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – диэлектрическая постоянная) от температуры образцов при $T = (300 - 970) \text{ К}$ в диапазоне частот $f = 25 \div 10^6 \text{ Гц}$ получали с помощью измерительного стенда на базе LCR-метра Agilent 4980A.

Измерение электрофизических параметров ТР при $T=300\text{К}$ проводили с использованием прецизионного LCR- метра Agilent 4980A методом резонанса- антирезонанса [8], при этом определяли относительные диэлектрические проницаемости неполяризованных ($\varepsilon/\varepsilon_0$) и поляризованных ($\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$) образцов, диэлектрические потери в слабом поле (тангенс угла диэлектрических потерь, $\text{tg}\delta$), пьезомодули (d_{ij} : $|d_{31}|$, d_{33}), пьезоэлектрические коэффициенты (пьезочувствительности) (g_{ij} : $|g_{31}|$, g_{33}), коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний (K_p), механическую добротность (Q_m), модуль Юнга (Y_{11}^E), скорость звука (V_1^E). Погрешности измерений электрофизических параметров имеют следующие величины: $\varepsilon/\varepsilon_0$, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0 \leq \pm 1.5\%$, $K_p \leq \pm 2.0 \%$, $|d_{31}| \leq \pm 4.0 \%$, $d_{33} \leq \pm 10 \%$, $Q_m \leq \pm 12\%$; $Y_{11}^E \leq \pm 0.7\%$. Пьезомодуль d_{33} и, соответственно, пьезоэлектрический коэффициент g_{33} исследовались при комнатной температуре квазистатическим методом при помощи прибора Piezo d_{33} Test System (YE2730A d_{33} METER).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рентгенограммах ТР $(1-x) \text{ PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2 \text{ CdNb}_2\text{O}_6$ (рис.1) видно, что все образцы имеют структуру типа перовскита с тетрагональной (Т) элементарной ячейкой. Очень малое количество ZrO_2 содержится во всех образцах, кроме ТР с $x = 0.10$. На рис. 1 дифракционные пики 111 и дублет 002, 200 также соответствуют тетрагональному Т искажению кристаллической решетки в увеличенном по оси 2θ масштабе.

Видно, что с ростом x происходит деградация дифракционной картины: при всех значениях x дифракционные пики представляют собой суперпозицию нескольких пиков. Это означает, что ТР являются неоднородными и состоят из серии фаз Т с близкими параметрами ячейки. Кроме того, увеличивается фон между пиками 002 и 200 в ТР с $x=0.05, 0.075, 0.100$, причем максимальное увеличение наблюдается при $x = 0.075$. Такой же эффект имеет место в системе PZT в области морфотропного фазового перехода из Т фазы в ромбоэдрическую и связан с появлением промежуточных моноклинных фаз. В исследуемой системе не происходит изменение симметрии кристаллической решетки, поэтому увеличение фона между пиками 002 и 200 может быть обусловлено появлением локальных областей (кластеров) с отличной от Т- симметрией.

На зависимости структурных параметров (рис.2) полуширины дифракционного пика (111) и плотностей керамики ТР состава $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2 \text{ CdNb}_2\text{O}_6$ штриховкой выделено поле с сосуществующими локальными областями - кластерами с симметрией, отличной от симметрии Т.

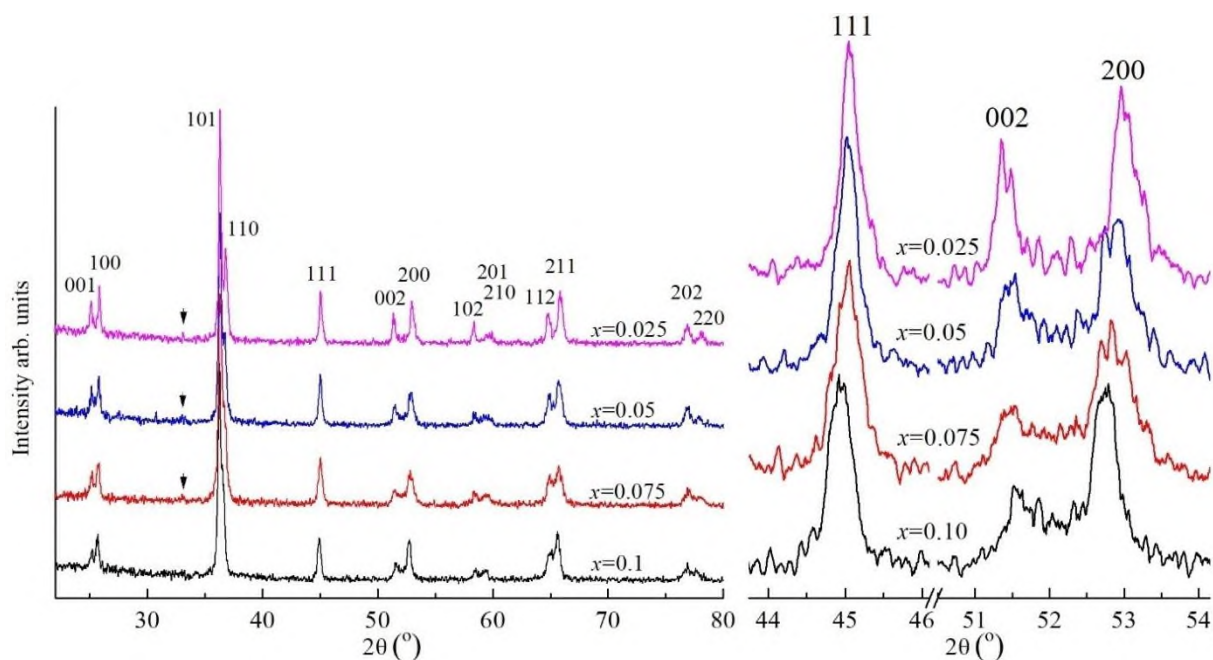


Рис.1.Рентгенограммы твердых растворов $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в интервале $2\theta=22-80$ ($^\circ$) (стрелкой отмечена линия ZrO_2) и дифракционные отражения $(111)_k$, $(200)_k$ в увеличенном по оси 2θ масштабе

Неожиданно проявляет себя зависимость $V(T)$ с монотонным ростом по мере увеличения концентрации CdNb_2O_6 . Ионные радиусы катионов A равны: $\text{Pb}^{2+} = 1.411 \text{ \AA}$, $\text{Cd}^{2+} = 1.109 \text{ \AA}$ при координационном числе 12, средний ионный радиус четырехвалентного катиона B в структуре $\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ равен $0.5R_{\text{Ti}+0.5} R_{\text{Zr}} = 0.5 \times 0.64 + 0.5 \times 0.82 = 0.73 \text{ \AA}$, радиус $\text{Nb}^{5+} = 0.66 \text{ \AA}$ (радиусы по Белову-Бокию). Кажется бы, при образовании ТР замещения объем элементарной ячейки должен уменьшаться. Однако, при гетеро-валентном замещении все не так очевидно. При замещении иона с меньшей валентностью $(\text{Ti}/\text{Zr})^{4+}$ ионом с большей валентностью Nb^{5+} либо образуются вакансии в B -подрешетке, либо появляются внедренные анионы. И в том, и в другом случае V ячейки должен увеличиваться за счет вакансионного распухания ячейки или внедренного атома. Максимум зависимости полуширины дифракционного пика (B) от (x) - одиночного пика (111) соответствует максимальному фону между пиками 002 , 200 и подтверждает предположение о том, что кластеры дополнительных фаз имеют более низкую, чем T симметрию. Плотности керамик резко увеличиваются при $x > 0.05$, что характерно и для ТР системы $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ в морфотропной области [9].

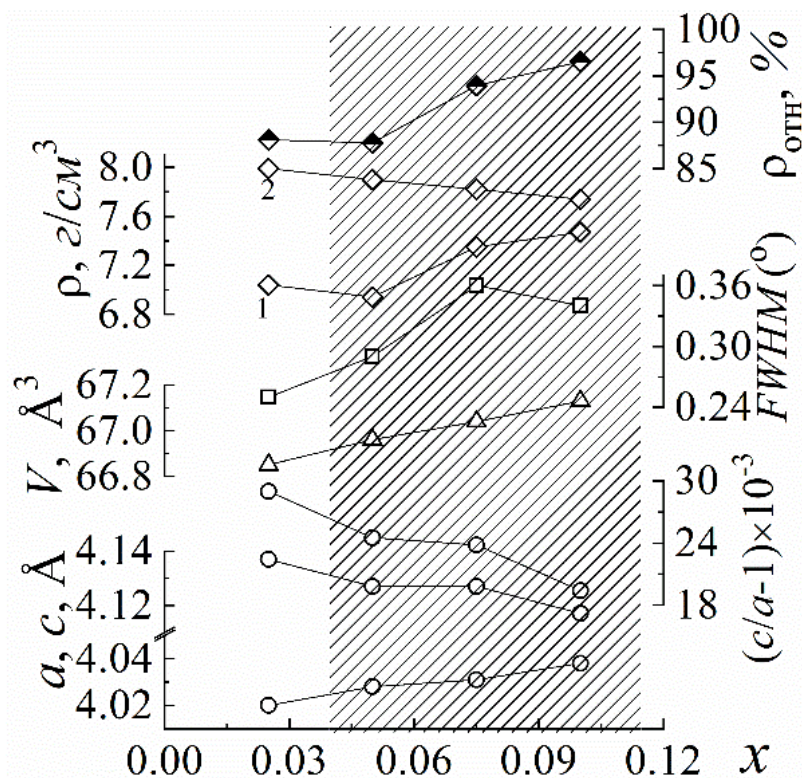


Рис. 2. Зависимости параметров a , c , степени искажения c/a , объема, V , тетрагональной ячейки, полуширины, B , дифракционного пика (111), экспериментальной (1), рентгеновской (2) и относительных плотностей керамики ТР состава $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$

Таким образом, рентгенографически показано, что в системе $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ в интервале концентраций $0.05 \leq x \leq 0.10$ образуются неоднородные ТР, средняя Т- симметрия которых сохраняется, но в интервале $0.075 \leq x \leq 0.100$ появляются кластеры с более низкой симметрией. Отметим, что единственным условием, препятствующим образованию ТР замещения в системе $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$, является неизоструктурность крайних компонентов (перовскит- колумбит). Остальные условия, такие как разность ионных радиусов и разность электроотрицательностей взаимозаменяющихся элементов, соответствуют правилам изоморфизма [10, 11].

Хорошо видно, что зеренный ландшафт на фрагментах микроструктур ТР исследуемой системы с содержанием CdNb_2O_6 , x : 0.025 (а), 0.05 (б), 0.075 (с), 0.100 (д) (рис.3) представлен кристаллитами, размер, форма и характер упаковки которых изменяются в зависимости от количественных соотношений компонентов в системе. Так, при обогащении последней ниобатом кадмия средний размер зерен, \bar{D} , уменьшается почти втрое при вариации CdNb_2O_6 в интервале $0.025 \leq x \leq 0.100$. При этом характер зависимости $\bar{D}(x)$ (рис.4) немонотонен с быстрым изменением \bar{D} в интервале $0.025 < x \leq 0.050$, постепенно уменьшающейся скоростью измельчения \bar{D} в диапазоне $0.05 < x \leq 0.075$ и медленным спаданием скорости трансформации \bar{D} при $0.075 < x \leq 0.100$.

Изменяется и габитус зерен по мере насыщения системы Сd-содержащим компонентом: от кристаллитов со смешанным типом границ- криволинейных и близких к прямолинейным ($x = 0.025$ или 0.05), в основном, практически сфероидальным зернам

при $x = 0.075$ и 0.100 . Хотя в этом последнем случае сфероидальность зерен подчас оказывается кажущейся из-за их малого размера. Рассмотрение микроструктуры с большим увеличением показывает, что часть зерен и в этом случае сохраняет относительную прямолинейность границ. Упаковка зерен также претерпевает изменения: от рыхлой при малых концентрациях колумбита до плотной с большими добавками CdNb_2O_6 . При этом в последнем случае параллельно с основной массой зерен малого размера кристаллизуются единичные зерна, значительно большего (на порядок) размера (см. рис. 3, d) выделены штриховкой.

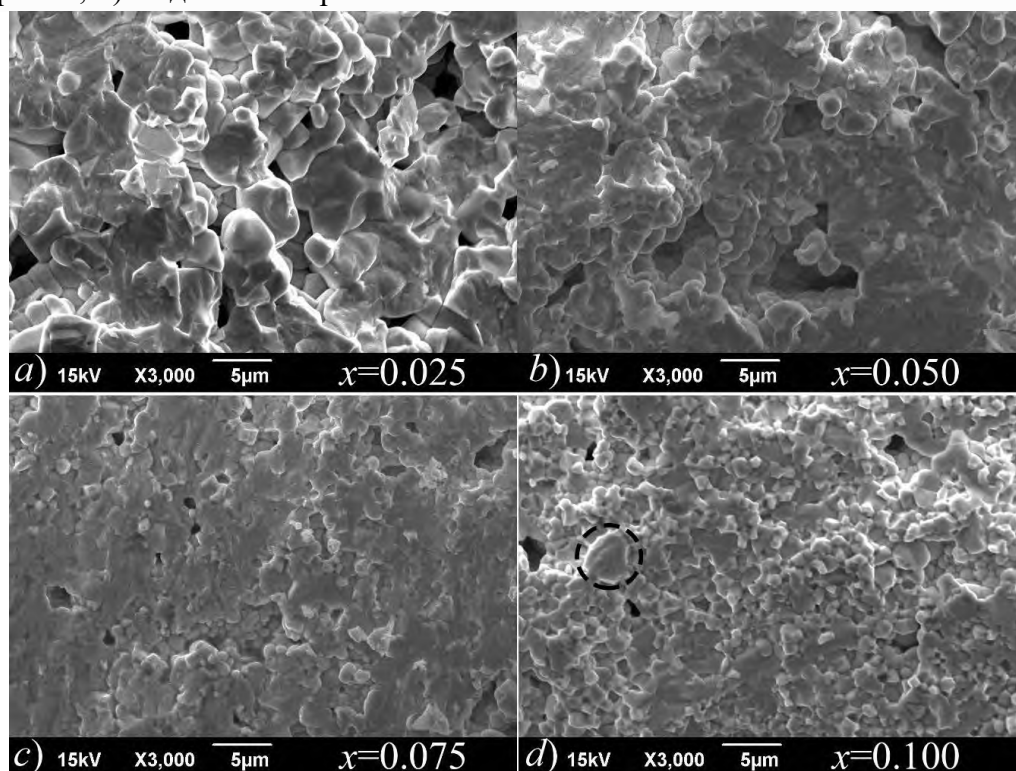


Рис. 3. Фрагменты микроструктуры исследованных ТР в зависимости от содержания CdNb_2O_6 (x)

Кроме того, усложнение фазового наполнения ТР по мере введения в систему CdNb_2O_6 естественным образом тормозит рекристаллизационные процессы, замедляя рост зерен, что мы и наблюдаем на практике. При этом, как видно из рис.3, переход к сильно измельченному зеренному ландшафту происходит именно в том концентрационном диапазоне, где, по нашему мнению, формируются фазы с отличной от Т- симметрией.

Весьма вероятно, что их область существования простирается ниже комнатной температуры (что требует дополнительных рентгенографических исследований), аналогично тому, как это имеет место в известной бинарной PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$)- системе в морфотропной (ромбоэдрически- тетрагональной) области, в которой появляется моноклинная фаза [12]. Появление при $x = 0.10$ в зеренной структуре кристаллитов, значительно больших по размеру, чем основная масса зерен, может быть следствием появления при синтезе и спекании соответствующих керамик жидкой фазы, провоцирующей аномальный рост вторично рекристаллизованных зерен [13]. Источником ее мо-

гут выступать [14-16] различные Cd-, Pb-и Nb-содержащие промежуточные среды с низкими температурами плавления.

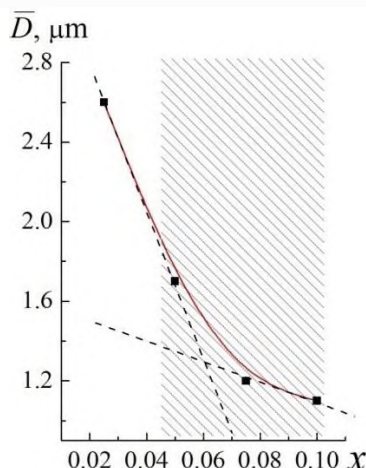


Рис. 4. Зависимости среднего размера зерен \bar{D} керамик состава $(1-x)\text{PbTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ от концентрации CdNb_2O_6 (x)

На рис. 5 представлены результаты исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических свойств ТР состава $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x\text{CdNb}_2\text{O}_6$ при $T=300\text{K}$.

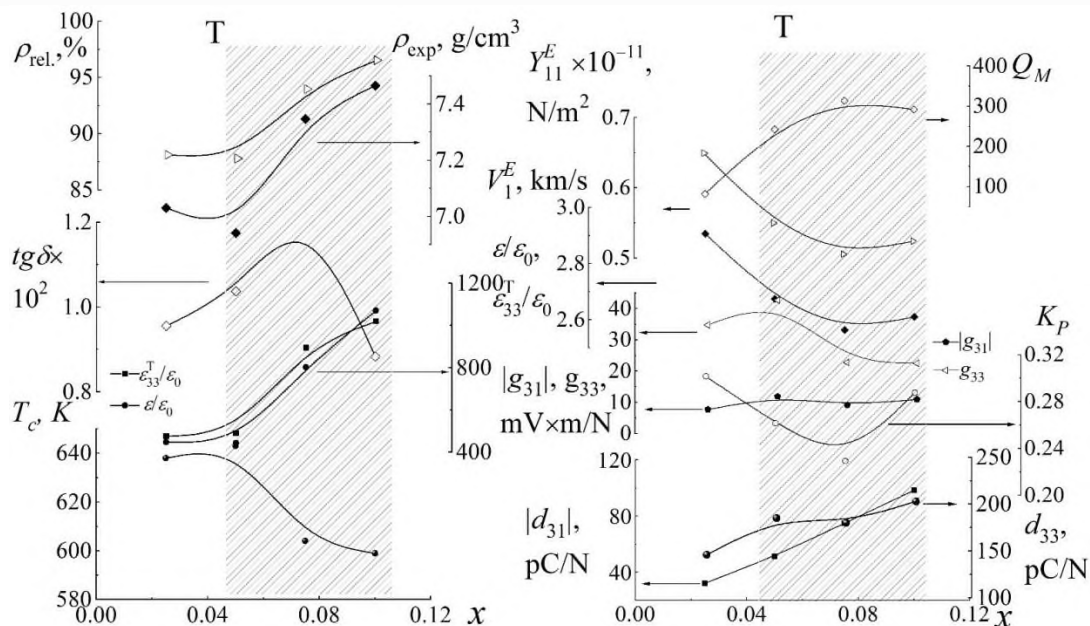


Рис. 5. Зависимости диэлектрических, пьезоэлектрических и сегнетоэластических характеристик ТР состава $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3 - x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ от содержания CdNb_2O_6 в системе при $T=300\text{K}$

Показано, что увеличение содержания CdNb_2O_6 до $x < 0.0375$, не вызывает каких-либо значительных изменений диэлектрических свойств. Пьезоэлектрические характеристики исследуемых образцов изменяются в среднем на $\sim 60\%$. Наиболее значительные флуктуации величин испытывают упругие константы, а именно Q_m возрастает в ~ 2.5 раза, а Y_{11}^E и V_1^E изменяются на $\sim 80\%$. Видно, что увеличение содержания

CdNb_2O_6 в системе приводит к немонотонным изменениям всех представленных характеристик, наиболее заметным в концентрационном поле (выделено на рис. 5 штриховкой) где, на наш взгляд, появляются (кластеры) с отличной от Т- симметрией.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии получены образцы ТР трехкомпонентной системы $(1-x)\text{Pb}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})\text{O}_3-x/2\text{CdNb}_2\text{O}_6$ с $x=0.025\div 0.100$, $\Delta x=0.025$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что образцы с $x=0.025$ имеют структуру типа перовскита с тетрагональной элементарной ячейкой. При $x>0.0125$ ТР являются неоднородными и состоят из серии Т- фаз с близкими параметрами ячейки.

Установлено, что зеренный ландшафт представлен кристаллитами, размер, форма и характер упаковки которых изменяются в зависимости от количественных соотношений компонентов в системе, а средний размер зерен уменьшается почти втрое при вариации CdNb_2O_6 в интервале $0.025\leq x\leq 0.100$. Дано объяснение наблюдаемому эффекту.

Полученные данные целесообразно использовать при разработке подобных материалов и устройств на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности 2023 г.). Проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ).

Использовано оборудование ЦКП НИИ физики ЮФУ, “Высокие технологии”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Berlincourt D. Piezoelectric Crystals and Ceramics // Ultrasonic Transducer Materials, 1971, PP. 63–124. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0468-6_2.
2. Jaffe B. Piezoelectric Ceramics. U.K., London: Academic Press, 1971, 328p.
3. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shmytko I. M., Shilkina L. A., Andryushin K.P., Yurasov Y. I., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0\leq x\leq 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10\leq T\leq 1000$ K) and frequency ($10^{-2}\leq f\leq 10^7$ Hz) ranges (Part 4) // Ceramics International, 2013, Vol. 39, №4, PP. 3979–3986. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.246>.
4. Lewis B., White E.A.D. (1956). Lxv. Structure and phase transitions of ferroelectric sodium cadmium niobates // Journal of Electronics and Control, 1956, Vol. 1, №6, PP. 646–664. <https://doi.org/10.1080/00207215608961468>.
5. Lawless W. N. Specific heats of lead and cadmium niobates at low temperatures // Physical Review B, 1979, Vol. 19, № 7, PP. 3755–3760. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.3755>.
6. Hsiao Y.-J., Fang T.-H., Ji L.-W., Chi, S.-S. Surface and Photoluminescence Characteristics of CdNb_2O_6 Nanocrystals // The Open Surface Science Journal, 2014, Vol. 1, №1, PP. 30–33. <https://doi.org/10.2174/1876531900901010030>.

7. Hsiao Y.J., Chang Y.S., Chen G.J., Chang Y. H. Synthesis and the luminescent properties of CdNb_2O_6 oxides by sol-gel process // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 471, №1–2, PP. 259–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.081>.
8. IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York. 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
9. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2) // *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, № 2, PP. 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.060>.
10. Prakash Gopalan, Kahr B. Reevaluating Structures for Mixed Crystals of Simple Isomorphous Salts, $\text{Ba}_x\text{Pb}_{1-x}(\text{NO}_3)_2$ // *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, Vol. 107, №2, 563–567. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1382>.
11. Urusov V.S., Eremin N.N. Local structure of solid solutions from the computer simulation results and experimental data // *Journal of Structural Chemistry*, 2015, Vol. 56, №4, PP. 737–751. <https://doi.org/10.1134/S0022476615040186>.
12. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E., Park S.E. A monoclinic ferroelectric phase in the $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ solid solution // *Appl. Phys. Lett.*, 1999. Vol. 74, PP. 2059–2061. doi: 10.1063/1.123756.
13. Bomlai P., Muensit N., Milne S.J., Structural and electrical properties of $(1-x)(\text{Na}_{0.465}\text{K}_{0.465}\text{Li}_{0.07})\text{NbO}_3-x\text{CaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature // *Procedia Eng.*, 2012, Vol. 32, PP. 814–820. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.017.
14. Roth R.S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1959, Vol. 62, № 1, PP. 27-38. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.062.006>.
15. Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900595.
16. Roth R.S. Phase Equilibria in the System Cadmium Oxide-Niobium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. Vol. 38, PP. 49–50. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15347.x.

REFERENCES

1. Berlincourt D. Piezoelectric Crystals and Ceramics // *Ultrasonic Transducer Materials*, 1971, PP. 63–124. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0468-6_2.
2. Jaffe B. *Piezoelectric Ceramics*. U.K., London: Academic Press, 1971, 328p.
3. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shmytko I. M., Shilkina L. A., Andryushin K.P., Yurasov Y. I., Dudkina S.I. The PZT system ($\text{PbTi}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1.0$): Dielectric response of solid solutions in broad temperature ($10 \leq T \leq 1000$ K) and frequency ($10^{-2} \leq f \leq 10^7$ Hz) ranges (Part 4) // *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, №4, PP. 3979–3986. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.246>.
4. Lewis B., White E.A.D. (1956). Lxv. Structure and phase transitions of ferroelectric sodium cadmium niobates // *Journal of Electronics and Control*, 1956, Vol. 1, №6, PP. 646–664. <https://doi.org/10.1080/00207215608961468>.

5. Lawless W. N. Specific heats of lead and cadmium niobates at low temperatures // *Physical Review B*, 1979, Vol. 19, № 7, PP. 3755–3760. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.19.3755>.
6. Hsiao Y.-J., Fang T.-H., Ji L.-W., Chi, S.-S. Surface and Photoluminescence Characteristics of CdNb₂O₆ Nanocrystals // *The Open Surface Science Journal*, 2014, Vol. 1, №1, PP. 30–33. <https://doi.org/10.2174/1876531900901010030>.
7. Hsiao Y.J., Chang Y.S., Chen G.J., Chang Y. H. Synthesis and the luminescent properties of CdNb₂O₆ oxides by sol-gel process // *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, Vol. 471, №1–2, PP. 259–262. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.081>.
8. IEEE Standard on Piezoelectricity ANSI/IEEE Std 176-1987, New-York. 1988. DOI: 10.1109/IEEESTD.1988.79638.
9. Andryushina I. N., Reznichenko L.A., Shilkina L.A., Andryushin K.P., Dudkina S.I. The PZT system (PbTi_xZr_{1-x}O₃, 0≤x≤1.0): The real phase diagram of solid solutions (room temperature) (Part 2) // *Ceramics International*, 2013, Vol. 39, № 2, PP. 1285–1292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.060>.
10. Prakash Gopalan, Kahr B. Reevaluating Structures for Mixed Crystals of Simple Isomorphous Salts, Ba_xPb_{1-x}(NO₃)₂ // *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, Vol. 107, №2, 563–567. <https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1382>.
11. Urusov V.S., Eremin N.N. Local structure of solid solutions from the computer simulation results and experimental data // *Journal of Structural Chemistry*, 2015, Vol. 56, №4, PP. 737–751. <https://doi.org/10.1134/S0022476615040186>.
12. Noheda B., Cox D.E., Shirane G., Gonzalo J.A., Cross L.E., Park S.E. A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solution // *Appl. Phys. Lett.*, 1999, Vol. 74, PP. 2059–2061. doi: 10.1063/1.123756.
13. Bomlai P., Muensit N., Milne S.J., Structural and electrical properties of (1-x)(Na_{0.465}K_{0.465}Li_{0.07})NbO₃- xCaTiO₃ lead-free piezoelectric ceramics with high Curie temperature // *Procedia Eng.*, 2012, Vol. 32, PP. 814–820. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.017.
14. Roth R.S. Phase equilibrium relations in the binary system lead oxide-niobium pentoxide // *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1959, Vol. 62, № 1, PP. 27-38. <http://dx.doi.org/10.6028/jres.062.006>.
15. Pierre Villars (Chief Editor), PAULING FILE in: *Inorganic Solid Phases*, SpringerMaterials (online database), Springer, Heidelberg (ed.) http://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0900595.
16. Roth R.S. Phase Equilibria in the System Cadmium Oxide-Niobium Oxide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1961. Vol. 38, PP. 49–50. doi: 10.1111/j.1151-2916.1961.tb15347.x.

Науки о Земле / Science of Earth

1.6.11. Геология, поиски и разведка нефтяных и газовых месторождений

УДК: 550.8.05

DOI: 10.69537/VKNPIRAN.2024.18.3.010

ОБОБЩЕННЫЕ МОДЕЛИ ГЛУБИННОГО НЕФТЕГАЗООБРАЗОВАНИЯ И ФЛЮИДОДИНАМИКИ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ ВОСПОЛНЯЕМОСТИ ЗАПАСОВ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ПРИМЕРЕ ТЕРСКО-СУНЖЕНСКОГО НЕФТЕГАЗОНОСНОГО РАЙОНА

© Даукаев Арун Абалханович (а), Доценко Валерий Владимирович (б),
Бачаева Тумиша Хамидовна (с)

- (а) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, заведующий отделом ТЭК и РП, д.г-м.н., daykaev@mail.ru, Грозный
- (б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, в.н.с. отдела ТЭК и РП, доц., к.г-м.н., d.valeri@mail.ru, Грозный
- (с) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, с.н.с. отдела ТЭК и РП, доц., к.г-м.н., bachaeva@bk.ru, Грозный

Аннотация. Статья посвящена исследованию проблемы глубинного образования и восполнения запасов месторождений на примере Терско-Сунженского нефтегазоносного района в контексте современных концепций нефтегазообразования и нефтегазонакопления. Для решения поставленной задачи были использованы фондовые материалы и опубликованные литературные источники, проведен комплексный анализ фактических геолого-геофизических материалов и данных бурения и теоретических положений о процессах образования нефти и газа и флюидодинамики. Дано понятие о волноводах в недрах Земли, приведены различные взгляды о механизмах восполнения запасов месторождений нефти и газа. Необходимость дальнейшего изучения месторождений Терско-Сунженского нефтегазоносного района, связывается с совершенствованием теоретических представлений и практики разработки месторождений нефти и газа.

Ключевые слова: нефтегазообразование, месторождение, залежь, флюидопроводящие каналы, геодинамические процессы, глубинные разломы, дегазация мантии, Терско-Сунженский нефтегазоносный район, Старогрозненское нефтегазовое месторождение.

GENERALIZED MODELS OF DEEP OIL AND GAS FORMATION AND FLUID DYNAMICS IN CONNECTION WITH THE PROBLEM OF REPLENISHMENT OF DEPOSIT RESERVES USING THE EXAMPLE OF THE TERSKO-SUNZHENSKY OIL AND GAS REGION

© Daukaev Arun Abalkhanovich (a), Dotsenko Valery Vladimirovich (b), Bachaeva Tumisha Khamidovna (c)

(a) Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Grozny, Head of the Fuel and Energy Complex and Rational Nature Management Department, Dr. of Geological and Mineral Sciences daykaev@mail.ru

(b) Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Leading Researcher of the Fuel and Energy Complex and Rational Nature Management Department, Assoc. Prof., Cand. of Geological and Mineral Sciences, d.valeri@mail.ru

(c) Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Senior Researcher Department of Fuel and Energy Complex and Rational Nature Management, Assoc. Prof., PhD in Geology and Mineralogy, bachaeva@bk.ru

Abstract. The article is devoted to the study of the problem of deep formation and replenishment of reserves of deposits on the example of the Tersko-Sunzhensky oil and gas region in the context of modern concepts of oil and gas formation and oil and gas accumulation. To solve the problem, archive materials and published literary sources were used, a comprehensive analysis of actual geological and geophysical materials and drilling data and theoretical provisions on the processes of oil and gas formation and fluid dynamics was carried out. The concept of waveguides in the bowels of the Earth is given, various views on the mechanisms of replenishment of oil and gas fields are given. The need for further study of the Tersko-Sunzhensky oil and gas region fields is associated with the improvement of theoretical provisions and practice of oil and gas field development.

Key words: oil and gas formation, field, deposit, fluid-conducting channels, geodynamic processes, deep faults, mantle degassing, Tersko-Sunzhensky oil and gas region, Starogrozenskoye oil and gas field.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из фундаментальных проблем геологии нефти и газа является проблема образования УВ и формирования их скоплений в недрах Земли. Более 300 лет не прекращаются дискуссии по поводу происхождения нефти. В течение всего XX века существовали и существуют в настоящее время представления об очень медленных процессах нефтегазообразования и нефтегазонакопления, основанные на чрезвычайно малых скоростях процессов формирования скоплений УВ в сравнении с периодом эксплуатации месторождений, которые основаны на органической концепции. Но с конца прошлого столетия начали получать новые данные, обосновывающие скоротечность процессов генерации, миграции и формирования скоплений УВ. Отдельные исследователи считают необходимостью выделить углеводородную сферу (увосферу), что связано с глобальностью распространения углеводородных соединений в недрах и особенностями химического состава этих соединений. Отмечается, что увосфера возникла в результате взаимодействия литосферы, гидросферы, биосферы и влияния верхней мантии [Соколов, 1986].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В 1993 г. вышла работа Б.А. Соколова и А.Н. Гусевой [Соколов и др., 1993], где впервые были изложены представления о возможности естественного восполнения запасов месторождений нефти и газа, основанные на целом ряде фактических данных. В последующие годы аспекты естественного восполнения запасов развивали К.Б. Аширов

(2000), Р.Х. Муслимов (2006) и др., А.Н. Дмитриевский (2007), В.П. Гаврилов, [2008], А.А. Барренбаум [2020] и многие другие исследователи. На основе анализа закономерностей изменения свойств и параметров УВ (плотность, температура, газовый фактор и др.) Е.Ю. Горюнов и др. [Горюнов и др., 2018] дали оценку возможности восполнения запасов месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. Проблему восполнения запасов месторождений УВ многие исследователи связывают с современными движениями земной коры. При этом А.Н. Дмитриевский, И.Е. Баланюк и др. [Дмитриевский и др., 2007, 2008] отмечают, что все процессы, наблюдаемые в районах интенсивной добычи нефти и газа – волновые и колебательные движения, восполнение запасов месторождений УВ и др. обусловлены флюидным режимом и свойствами земной коры (волноводы и др.). Волноводы, представляющие собой реологически ослабленные флюидонасыщенные слои с пониженными скоростями сейсмических волн, отмечены в ряде нефтегазоносных регионов на глубинах 15-25 км А.В. Каракиным и др. [Каракин и др., 2003]. Они существуют за счёт дегазации мантии и восходящего тепломассопереноса, осуществляемого по зонам деформаций в коре и верхней мантии. По представлению Ш.Ф. Мехтиева (2010) на глубинах существования волноводов в разломных зонах имеются наиболее подходящие условия для генерации нефти. А.Н. Дмитриевский и др. [Дмитриевский и др., 2008] отмечают, что движению флюидных потоков способствует дилатация горных пород, связанная с геодинамическими напряжениями. Аникиевым К.А. и Введенской А.Я ещё в 1975 г. было показано, что планетарные пояса дегазации и аномально высоких пластовых давлений (АВПД) связаны с эпицентрами землетрясений. Позже К.А. Аникиев и Л.П. Шендерей (1986) предположили, что именно вторжения глубинных диапиров являются спусковым механизмом большинства землетрясений в литосфере. Кроме того, газофлюидные диапиры разного ранга, связанные с дериватами мантийных магматических очагов, пульсационно-периодически вторгаясь по разломам в литосферу, способствуют возникновению АВПД в природных резервуарах и формируют газонефтеносность Земли (К.А. Аникиев; 1964, 1980, 1989). Данная газо-геодинамическая модель газонефтеобразования и газонефте-накопления получила отражение во флюидодинамической модели Б.А. Соколова (1985) и развитие в пульсационно-флюидогеотермодинамической модели В.И. Дюнина (2000), В.И. Дюнина и А.В. Корзун (2001, 2003), а также в модели месторождений с различными флюидодинамическими параметрами М.В. Багдасаровой (2000, 2001).

В настоящей статье акцентируется внимание на геолого-геохимических показателях глубинного происхождения нефти и газа, наряду с другими критериями.

Обобщённая геолого-геохимическая модель нефтегазообразования в условиях астеносферы и литосферы и нефтегазонакопления в осадочном чехле и породах фундамента.

В различных вариантах неорганических концепций имеется много сходных черт. Геологический аспект модели связывается с геодинамической активностью Земли, проявляющейся циклически и может быть основан как на теории тектоники плит и континентального рифтогенеза в соответствии с представлениями Г.Н. Доленко (1990) и других исследователей, так и на тектонических процессах, обусловленных мантийным диапиризмом в соответствии с представлениями Ф.А. Алексеева и др. (1978), К.А. Аникиева (1989), Е.В. Артющкова (1970), В.И. Дюнина и А.В. Корзун (2003), П.Н. Кропоткина (1986), О.Г. Сорохтина (1972, 1974) и др. (рис. 1) [Доценко, 2007]. В активизированных астеносфер-

ных очагах за счет конвекции происходит концентрация летучих компонентов веществ нижней мантии. Рост геодинамических напряжений и генерация нефти и газа приводят к развитию над астеносферными очагами газонасыщенных флюидных диапиров и глубинных разломов. Прорыв этих диапиров, содержащих УВ, идет к земной поверхности по разломам под высоким давлением. В определённых условиях прорыв инициирует землетрясения и образование новых разломов. Кроме того, порождаемые землетрясениями вариации физических полей, и перепады пластового давления также способствуют образованию УВ.

Таким образом, дальнейшие химические превращения УВ в широком интервале глубин обуславливают образование многокомпонентного состава нефти. При этом в нижней части земной коры и верхней мантии образование УВ может протекать по схемам Э.Б. Чекалюка, Г.Е. Бойко (1982), И.В. Гринберга (1982) и Г.Н. Доленко (1990), а в верхней её части по схеме Н.В. Черского и В.П. Царева (1984). Обычно интенсивные потоки флюидов идут по узлам пересечения глубинных разломов (трубам дегазации по П.Н. Кропоткину, или трубам телетермальной дегазации (по Ю.И. Пиковскому и М.В. Багдасаровой).

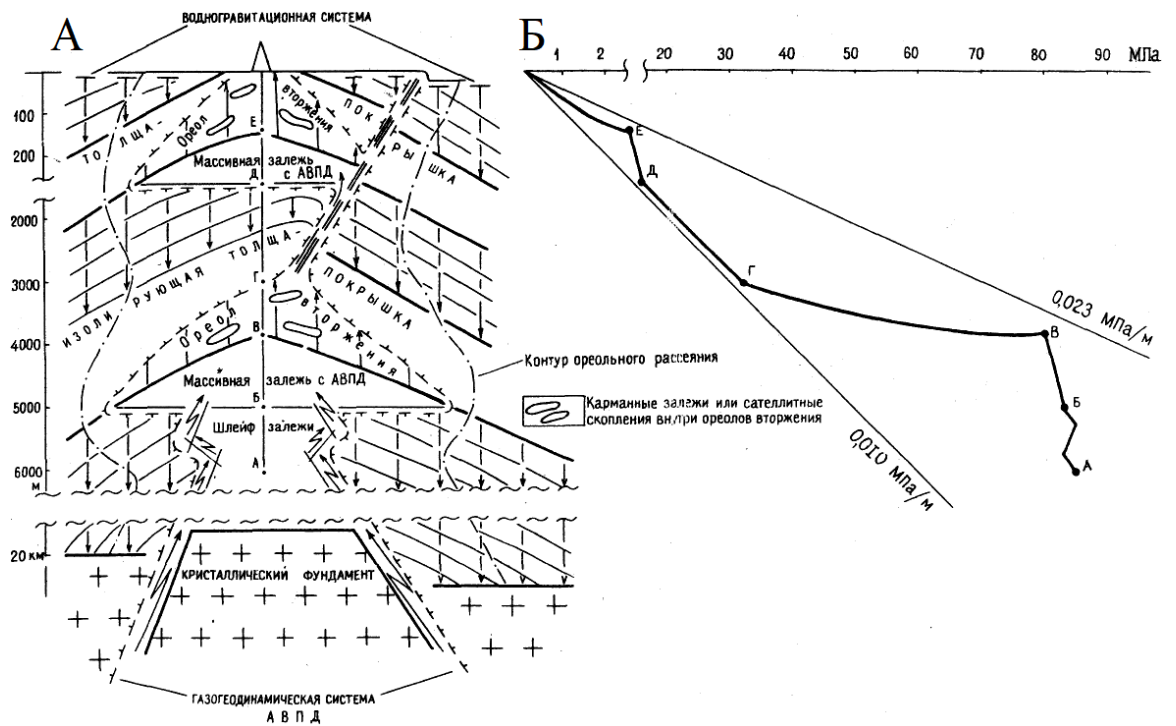


Рис. 1 Модель вертикально миграционной газогеодинимической системы газонефтяного диапиризма по К.А. Аникиеву (1989).

Условные обозначения: А – Модель явления газонефтяного диапиризма в недрах нефтегазонасыщенных структур осадочного чехла земной коры, представленного компонентами газогеодинимической системы АВПД (массивные залежи, ореолы вторжения, шлейфы залежей, флюидопроводящие разрывы и др.), которая воплощает и развивает глобальный вертикально миграционный закон Н.А. Кудрявцева.

Б – Закономерности распределения градиентов АВПД, удельных избыточных запасов упругости сжатого газа в вертикально миграционной газогеохимической системе газонефтяного диапиризма.

В настоящее время из неорганических концепций наибольшее признание и значительную аргументацию получили концепции дегазации Земли. Это концепции «холодной» дегазации мантии и газогеохимические концепции (К.А. Аникиев, 1964, 1980, 1989; Б.М. Валяев, 1994, 1997; П.Н. Кропоткин, Б.М. Валяев, 1965; П.Н. Кропоткин, 1986); пульсационно-флюидогеохимическая концепция (В.И. Дюнин, А.В. Корзун, 2001, 2003; космическая концепция В.Б. Порфирьева, 1957, 1967); концепция дегазации ядра Земли (А.А. Маракушев; 1990, 2000), которые во многом имеют общие черты. В этих и других концепциях глубинной углеводородной дегазации ключевая роль в энергетике эндогенных процессов отводится потокам водорода из ядра Земли (Ф.А. Летников, А.А. Маракушев), а также автоволновым процессам (А.Н. Дмитриевский, И.А. Володин). В то же время признается полигенез нефти и газа и в рамках неорганических концепций.

Основные показатели восполняемости запасов месторождений нефти и газа. Месторождения Северного Кавказа как пример скоротечности процессов образования УВ-скоплений. В работах В.В. Доценко [Доценко, 2014] и других исследователей выделяются следующие основные показатели процесса восполнения запасов УВ, которые проявляются в различных геологических условиях: полное заполнение ловушки УВ; АВПД в залежах; высокий газовый фактор нефтей, достигающий $1000 \text{ м}^3/\text{т}$ и его скачкообразное увеличение; пульсирующий характер поступления нефти и воды в процессе разработки; устойчивые высокие дебиты нефти скважин, характеризующихся аномально высокой накопленной добычей; резкие различия геохимических характеристик нефти, вариации плотности и вязкости нефти в пределах залежи; резко пониженная минерализация подошвенных и законтурных вод, вплоть до пресных, под газовыми и нефтяными залежами; наличие лёгких светлых нефтей (фильтратов) в зоне гипергенеза; возобновление работы старых простаивающих эксплуатационных скважин. Наиболее важным фактом восполняемости запасов нефти является превышение суммарного объема добытой нефти над утвержденными запасами, или необычно высокий коэффициент извлечения нефти (КИН), приближающийся к геологическим запасам или даже превышающий их [Гаврилов, 2008; Доценко, 2014; Муслимов, 2004].

Большинство из отмеченных показателей проявляется на Николаевском и Убеженском нефтегазовых месторождениях Ставропольского свода и месторождениях Терско-Сунженского нефтегазоносного района (ТС НГР) (З.Х. Моллаев, В.В. Доценко, 2015; Даукаев, 2020). В последнем наиболее разведанным и нефтепродуктивным является верхнемеловой комплекс отложений, с которыми связано более 40 % суммарной нефтедобычи района. Из продуктивных пластов верхнего мела получены притоки нефти промышленного значения с глубин до 5900 м. Распределение высокодебитных верхнемеловых залежей УВ на исследуемой территории подчиняется расположению глубинных разломов, представленных серией дизъюнктивных нарушений в фундаменте, над которыми в осадочном чехле формировались несколько параллельных антиклинальных зон, состоящих из концентрированно расположенных нефтегазоносных структур. Формирование этих крупных, компактно расположенных залежей нефти трудно объяснить с позиции миграция УВ из вышележащих майкопских или из нижерасположенных маломощных глинистых толщ

нижнего мела. Образование их, и расположенных выше многочисленных залежей в миоценовых песчаных пластах можно объяснить только за счет вертикальной миграции УВ-флюидов по активным глубинным разломам и глиняного диапиризма, фиксируемого здесь. Многоэтажность (верхнеюрский, меловой и среднемиоценовый этажи) и многопластовость (верхнеюрские, нижнемеловые, верхнемеловые, чокракские, караганские пласты) и приуроченность их к глубинным разломам можно объяснить с позиции абиогенного генезиса УВ (рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ТС НГР по данным геолого-геофизических исследований, бурения и других методов исследований относится к областям современных интенсивных тектоно-геодинамических процессов. В свою очередь последние активируют процессы образования УВ, сквозную миграцию флюидных потоков под высоким давлением, формирование и переформирование месторождений нефти и газа.

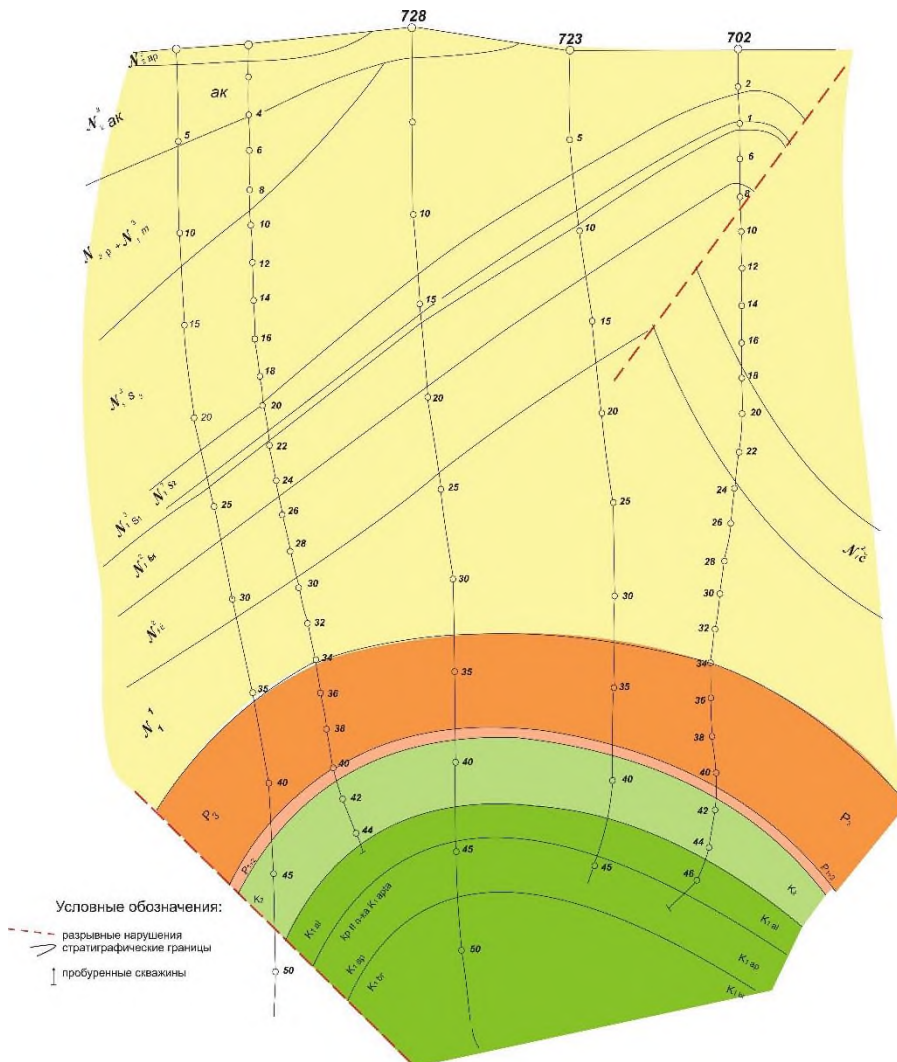


Рис. 2 Поперечный геологический разрез Старогрозненского нефтегазового месторождения.

При этом наиболее мощные потоки флюидов идут по флюидопроводящим каналам, приуроченным, как правило, к узлам пересечения глубинных разломов, характеризующимся наибольшей геодинамической и сейсмотектонической активностью. Выше отмеченные месторождения Северного Кавказа, являются ярким примером скоротечности процессов нефтегазообразования и нефтегазонакопления. Со времени открытия и по настоящее время Старогрозненское месторождение находится в разработке. Основываясь на современных концепциях образования нефти в пределах данного месторождения и других, можно прогнозировать залежи нефти и газа и в более глубоких горизонтах юры, триаса и даже в палеозойских отложениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баренбаум, А. А. О непригодности органической и минеральной гипотез для объяснения явления современного восполнения разрабатываемых месторождений нефти и газа/ А. А. Баренбаум [Текст] // О новой парадигме развития нефтегазовой геологии: Материалы Международной научно-практической конференции. — Казань: Изд-во «Ихлас», 2020. — С. 59-62.
2. Гаврилов, В. П. Возможные механизмы естественного восполнения запасов на нефтяных и газовых месторождениях [Текст] / В. П. Гаврилов // Геология нефти и газа. — 2008. — № 1. — С. 56-64.
3. Даукаев, А. А. История и перспективы развития геологоразведочных и научно-исследовательских работ на нефть и газ на Северном Кавказе (XIX-XXI в) [Текст] / А. А. Даукаев. — Москва: Спутник, 2018 — 224 с.
4. Даукаев, А. А. Терский и Сунженский антиклинории Восточного Предкавказья как зоны разгрузки глубинных флюидных систем/ А. А. Даукаев. [Текст] // О новой парадигме развития нефтегазовой геологии: Материалы Международной научно-практической конференции. — Казань: Изд-во «Ихлас», 2020. — С. 80-84.
5. Daukaev, A. A. Aydamirova, Z. G. Abubakarova, E. A. Shairov, A. A. Movlaeva, A. M. Bachaeva, T. Kh. Zakriev, Kh. I. Dzharnagaliev, R. Z. Starogroznensky oil and gas field: historical background and current status./ Daukaev A.A. and others. [Text] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). 2020. — С. 012012.
6. Дмитриевский, А. Н. Баланюк, И. Е. Каракин, А. В. Один из возможных механизмов восполнения запасов углеводородов / А. Н. Дмитриевский, И. Е. Баланюк, А. В. Каракин // Доклады АН. — № 5. — Т. 415. — 2007. — С. 678-681.
7. Дмитриевский, А.Н. Баланюк, И.Е. Каракин, А.В. и др. Современные движения земной коры и механизм возобновления запасов углеводородов / А. Н. Дмитриевский, И. Е. Баланюк, А. В. Каракин и др. // Геология, геофизика и разработка НГМ. — № 5. — 2008. — С. 9-20.
8. Доценко, В. В. Геохимия и происхождение нефти и газа: Учеб. Пособ. для вузов / Под ред. А.Н. Резников / В. В. Доценко. — Ростов-на-Дону: Изд-во ООО «ЦВВР», 2007. — 306 с.

9. Доценко В.В. Показатели современной вертикальной миграции углеводородов и процесса формирования залежей нефти и газа на Юге России / В. В. Доценко // Вестник Академии наук Чеченской Республики. — № 3. — 2014. — С. 79-86.
10. Доценко, В. В. Представления о скорости миграции углеводородов и продолжительности процесса формирования залежей нефти и газа (в связи с проблемой установления залежей с самовосполняющимися запасами) / В. В. Доценко // Современные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии Северного Кавказа. Материалы III Всероссийской научно-технической конференции. — Грозный: АН ЧР, 2014. — С. 48-51.
11. Каракин, А. В. Курьянов, Ю. А. Павленкова, Н. И. Разломы, трещиноватые зоны и волноводы в верхних слоях земной оболочки. — М.: Государственный научный центр Российской Федерации. ВНИИГеосистем, 2003. — 222 с.
12. Муслимов, Р. Х. Роль новых геологических идей в развитии старых нефтедобывающих районов в первой четверти XXI века/ Р. Х. Муслимов // Геология нефти и газа. — № 1. — 2004. — С. 2-10.
13. Горюнов, Е. Ю. Трофимов, В. А. Нестерова, А. Е. Чесалова, Е. И. Проблемы естественного восполнения запасов углеводородов месторождений Волго-Уральской НГП и пути их решения / Е. Ю. Горюнов, В. А. Трофимов, А. Е. Нестерова, Е. И. Чесалова // VI Кудрявцевские чтения. — М., 2018. — С. 86-99.
14. Соколов, Б. А. Методологические вопросы создания общей теории нефтегазоносности недр/ Б. А. Соколов // Методологические проблемы геологии нефти и газа и их связь с практикой. — Новосибирск: Наука, 1986. — С. 146-153.
15. Соколов, Б. А. Гусева, А. Н. О возможности быстрой современной генерации нефти и газа / Б. А. Соколов, А. Н. Гусева // Вестник Московского университета. — Сер. 4. — Геология. — 1993. — № 3. — С. 39-46.

REFERENCES

1. Barenbaum, A. A. On the unsuitability of the organic and mineral hypotheses for explaining the phenomenon of modern replenishment of developed oil and gas fields / A. A. Barenbaum [Text] // On a new paradigm for the development of oil and gas geology: Proceedings of the International scientific and practical conference. - Kazan: Ikhlas Publishing House, 2020. - P. 59-62.
2. Gavrilov, V. P. Possible mechanisms of natural replenishment of reserves in oil and gas fields [Text] / V. P. Gavrilov // Geology of oil and gas. - 2008. - No. 1. - P. 56-64.
3. Daukaev, A. A. History and prospects for the development of geological exploration and research work on oil and gas in the North Caucasus (XIX-XXI centuries) [Text] / A. A. Daukaev. — Moscow: Sputnik, 2018 — 224 p.
4. Daukaev, A. A. Tersky and Sunzhensky anticlinoria of the Eastern Ciscaucasia as zones of discharge of deep fluid systems / A. A. Daukaev. [Text] // On a new paradigm for the development of oil and gas geology: Proceedings of the International Scientific and Practical Conference. — Kazan: Ikhlas Publishing House, 2020. — P. 80-84.
5. Daukaev, A. A. Aydamirova, Z. G. Abubakarova, E. A. Shaipov, A. A. Movlaeva, A. M. Bachaeva, T. Kh. Zakriev, Kh. I. Dzharagaliev, R. Z. Starogroznensky oil and gas field: historical background and current status./ Daukaev A.A. and others. [Text] // IOP Conference

Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). 2020. — P. 012012.

6. Dmitrievsky, A. N. Balanyuk, I. E. Karakin, A. V. One of the possible mechanisms for replenishment of hydrocarbon reserves / A. N. Dmitrievsky, I. E. Balanyuk, A. V. Karakin // Reports of the Academy of Sciences. — No. 5. — Vol. 415. — 2007. — P. 678-681.

7. Dmitrievsky, A. N. Balanyuk, I. E. Karakin, A. V. et al. Modern movements of the earth's crust and the mechanism of renewal of hydrocarbon reserves / A. N. Dmitrievsky, I. E. Balanyuk, A. V. Karakin et al. // Geology, geophysics and development of oil and gas fields. — No. 5. — 2008. — P. 9-20.

8. Dotsenko, V. V. Geochemistry and origin of oil and gas: Textbook. Manual. for universities / Ed. A. N. Reznikov / V. V. Dotsenko. — Rostov-on-Don: Publishing house of OOO "TsVVR", 2007. — 306 p.

9. Dotsenko V. V. Indicators of modern vertical migration of hydrocarbons and the process of formation of oil and gas deposits in the South of Russia / V. V. Dotsenko // Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic. — No. 3. — 2014. — P. 79-86.

10. Dotsenko, V. V. Concepts of the rate of hydrocarbon migration and the duration of the process of formation of oil and gas deposits (in connection with the problem of establishing deposits with self-replenishing reserves) / V. V. Dotsenko // Modern problems of geology, geophysics and geoecology of the North Caucasus. Proceedings of the III All-Russian scientific and technical conference. - Grozny: Academy of Sciences of the Chechen Republic, 2014. - P. 48-51.

11. Karakin, A. V. Kuryanov, Yu. A. Pavlenkova, N. I. Faults, fractured zones and waveguides in the upper layers of the earth's shell. - Moscow: State Scientific Center of the Russian Federation. VNIIGeosistem, 2003. - 222 p.

12. Muslimov, R. Kh. The role of new geological ideas in the development of old oil-producing regions in the first quarter of the 21st century / R. Kh. Muslimov // Geology of oil and gas. — No. 1. — 2004. — P. 2-10.

13. Goryunov, E. Yu. Trofimov, V. A. Nesterova, A. E. Chesalova, E. I. Problems of natural replenishment of hydrocarbon reserves of the Volga-Ural oil and gas province and ways to solve them / E. Yu Goryunov, V. A. Trofimov, A. E. Nesterova, E. I. Chesalova // VI Kudryavtsev readings. — Moscow, 2018. — P. 86-99.

14. Sokolov, B. A. Methodological issues of creating a general theory of oil and gas potential of the subsoil / B. A. Sokolov // Methodological problems of oil and gas geology and their connection with practice. — Novosibirsk: Nauka, 1986. — P. 146-153.

Sokolov, B. A. Guseva, A. N. On the possibility of fast modern generation of oil and gas / B. A. Sokolov, A. N. Guseva // Bulletin of Moscow University. - Series. 4. - Geology. - 1993. - No. 3. - P. 39-46.

УДК: 66.023 (470.6)

DOI: 10.69537/VKNPIRAN.2024.18.3.011

НЕФТЯНОЙ ГАЗ И ПРОИЗВОДСТВО ГАЗОВОГО БЕНЗИНА В Г. ГРОЗНЫЙ (К 100 ЛЕТИЮ ПЕРВОГО ГАЗОЛИНОВОГО ЗАВОДА)

© Джафаров Керим Исламович (а), Даукаев Арун Абалханович (б)

(а) Всероссийский научно-исследовательский институт газовой промышленности, главный научный сотрудник, доктор технических наук, K_Dzhafarov @vniigaz.

G

а (б) Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова РАН, зав. отделом ТЭК и РП, доктор геолого-минералогических наук, daykaev@mail ru, Грозный

p

г **Аннотация.** Статья посвящена истории развития газолинового производства в г. Грозный в первой половине XX века. Даны краткие сведения об использовании нефтяного газа с XVIII. и истории строительства и ввода в эксплуатацию абсорбционных и компрессионных газолиновых заводов в г. Грозный.

Приведены данные об объемах перерабатываемого нефтяного газа, получаемой продукции (газового бензина), о технологических процессах, оборудовании и устройстве газолинового завода. Дана оценка вклада известных ученых и специалистов в исследовании нефтяного газа и развитии газолинового производства в Грозном в первой половине XX века.

Ключевые слова: нефтяной газ, газолин, газопровод, Грозненский район, завод

OIL GAS AND NATURAL GASOLINE PRODUCTION IN GROZNY (100TH ANNIVERSARY OF THE FIRST GASOLINE PLANT)

© Dzhafarov Kerim Islamovich (a), Daukaev Arun Abalkhanovich (b)

(a) All-Russian Research Institute of Gas Industry, Chief Researcher, Doctor of Technical Sciences, K_Dzhafarov @vniigaz. Gazprom. ru

(b) Kh. Ibragimov Complex Institute of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department of Fuel and Energy Complex and Industrial Production, Doctor of Geological and Mineralogical Sciences, daykaev@mail ru, Grozny

Abstract. The article is devoted to the history of gasoline production development in Grozny in the first half of the 20th century. Brief information on the use of petroleum gas since the 18th century is given. and the history of construction and commissioning of absorption and compression gasoline plants in Grozny.

The article provides data on the volumes of processed petroleum gas, the products obtained (natural gasoline), on technological processes, equipment and the design of the gasoline plant. An assessment is given of the contribution of famous scientists and specialists in the study of petro-

leum gas and the development of gasoline production in Grozny in the first half of the 20th century.

Key words: petroleum gas, gasoline, gas pipeline, Grozny district, plant

ВВЕДЕНИЕ.

Практика использования нефтяного газа существовала с XVIII века. По свидетельству известного гидрографа и картографа Ф.И. Саймонова жители села Сураханы в Азербайджане использовали нефтяной газ для бытовых целей – приготовления пищи, обжига известняка и т.д. В 70-х гг. XIX в. Д.И. Менделеев высказал идею о необходимости широкого практического применения нефтяного газа. В последующем его ученик – ученый-нефтехимик К.В. Харичков провел работы по исследованию попутных газов Старогрозненского нефтяного месторождения [1]. С начала промышленной добычи нефти в Грозненском районе первым практической реализацией идеи использования попутного нефтяного газа начал заниматься известный грозненский геолог И.Н. Стрижов (1872-1953 гг.), проработавший на грозненских промыслах более 25 лет. В 1909 году в г. Грозный впервые начали утилизировать нефтяной газ из скв.10/11, расположенной в Мамакаевской балке [2]. Результаты исследований ГРОЗНИИ и их внедрение в производство способствовали развитию в г. Грозный газолинового производства [3]. За короткий срок были построены несколько газолиновых заводов, где за счет переработки попутного газа получали бензин и сжиженные пропан и бутан. Основные результаты исследований нефтяных газов за 1941-47 годы были обобщены и представлены в монографии А.З. Дорогочинского под названием «Исследования нефтяных природных и заводских газов грозненской области». В другой основополагающей монографии А.З. Дорогочинского представлены результаты многолетних исследований попутных газов [4]. В целом развитие газоперерабатывающей промышленности в СССР по типу выпускаемой продукции разделяют на следующие периоды: 1920—1940-е гг. — производство газового бензина; 1950-1960-е гг. - производство сжиженных углеводородных газов; с середины 1960-х гг. - производство этана. В настоящем веке этот список дополнен отечественным производством сжиженного природного газа [5]. В данной статье акцентируется внимание на первом периоде, а именно, на истории развития газолинового производства в г.Грозный.

МЕТОДОЛОГИЯ

Исходными материалами данных исследований являются информационные материалы по истории развития нефтегазоперерабатывающей промышленности в г.Грозный. Основные методы исследований – анализ и синтез.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В начале 1920-х гг. были определены удельный вес газа, содержание в нем бензина и неуглеводородных примесей [1]. Впервые в СССР в промышленных масштабах бензин из попутного нефтяного газа был получен в городе Грозном на газолиновом заводе № 5, который находился на территории толуолового завода бывшего морского ведомства (завод Нобелей, построенный в 1914 г.), переоборудованного для производства газового бензина инженером Илларионом Николаевичем Аккерманом (1888 - 1938). Химические ана-

лизы, проведенные Аккерманом, показали, что из 100 куб. м грозненского попутного нефтяного газа (ПНГ) можно получить до 130 кг бензина.

Абсорбционный газолиновый завод был пущен в эксплуатацию 11 августа 1924 года, также на территории этого завода располагался институт ГрозНИИ. Газ из Соленой Балки от буровой № 54/147 по восьмидюймовому газопроводу длиной 9 км, под собственным давлением поступал в заводской газгольдер. В сутки завод перерабатывал 20 тыс. кубометров газа, из которого получали до 10 тонн газолина (газового бензина). Позже на завод стал поступать газ из Нового района. Газопровод с Новых промыслов, длиной около шести верст, подавал газ с 33, 32 и 18 участков.

На этом заводе имелся газгольдер, 4 скруббера, 6 паровых компрессоров системы завода Пневматик, производительностью по 200 кубических футов в минуту каждый и давления в 100 фунтов на квадратный дюйм, 2 погружных четырехдюймовых холодильника для сжатого газа, насосы, емкость, кочегарка на 2 паровых котла по 150 м² на 10 атмосфер давления и 2 перегонных куба с дефлегматорами, холодильниками и подогревателями.

“Так как все это оборудование, за исключением одного компрессора и паровых котлов, не работало уже в течение 5 лет и, было отчасти разобрано, отчасти нуждалось в капитальном ремонте, то переоборудование завода потребовало времени и труда почти столько же, как и постройка нового завода” [6].

По линии газопровода были поставлены в низких местах несколько бочков (дриппы) для отделения конденсата. Наибольшая конденсация наблюдалась в головном участке на протяжении примерно 150 саженей (≈320 м), причем конденсат состоял на половину из воды и наполовину из тяжелого бензина, которого отбиралось из бочков 10 - 15 пудов в сутки. В среднем в сутки поступало на завод от 400 до 500 тыс. куб. футов газа (11,3-14,2 тыс. куб. м). Измерения плотности газа, взятого у буровой № 54/147, давали величину около 1,30-1,33 по отношению к воздуху. Между тем плотность газа, поступавшего на завод, была равна только 1,13. В компрессорах газ сжимался до 4 атмосфер и поступал в холодильники и далее в небольшой аккумулятор (сепаратор), где отделялся конденсат, а газ направлялся дальше на скрубберы. Газ последовательно проходил все 4 скруббера, которые орошались тяжелым бензином плотностью 0,763 г/см³, кипевшим в пределах от 100 до 200⁰С. Бензин нацело поглощал все практически улавливаемые углеводороды, а газ поступал в аккумулятор емкостью около 1600 куб. футов (≈45,3 м³) и далее в отопительную газовую линию (рис.1)

Газ, прошедший абсорберы и направленный на отопление имел плотность 0,8-0,85 кг/м³.

В одной из своих работ И.Н. Аккерман отмечал: “при расчете газопроводов, для определения их пропускной способности в зависимости от плотности газа, длины, диаметра газопровода и разности начального и конечного давления мы пользовались формулой, приведенной у Westcott’a, связывающей все эти величины. Если обозначить через Q количество газа в куб. футах, проходящее в 1 час, через L длину газопровода в милях, через D диаметр газопровода в дюймах, через P₁ и P₂ абсолютные начальное и конечное давление газа в газопроводе и через G плотность газа по отношению к воздуху, то зависимость всех этих величин выражается следующей формулой:

$$Q = 32,5 \cdot D^{2,54} \cdot \sqrt{\frac{P_1^2 - P_2^2}{L \cdot G}}.$$

Укажем, что формула эта почти точно совпадает с формулами, выведенными на основании теоретических соображений и очень удобна для практических целей” [6].

Управляющим 5-м заводом (газолиновым) был назначен инженер Семен Христофорович Ханбеков (1886 г.р.). Почти все работы научно-исследовательского характера производились в центральной лаборатории Грознефти под руководством инженера Всеволода Сергеевича Тверцына (1892 г.р.).

Отбор бензина от газа в 1926/27 операционном году составил на заводах: № 5 - 41,1 %; № 6 - 49,6 %; № 9 - 27,5 процентов.

Компрессионный и абсорбционный газовый бензин стали смешивать с лигроином и в виде бензина второго сорта сдавать товарной части нефтеперегонных заводов. Лишенный бензиновых частей “сухой” газ использовался как топливо на промыслах, в топках паровых котлов кочегарок, для газомоторов, в кузнечных горнах мастерских и для бытовых очагов.

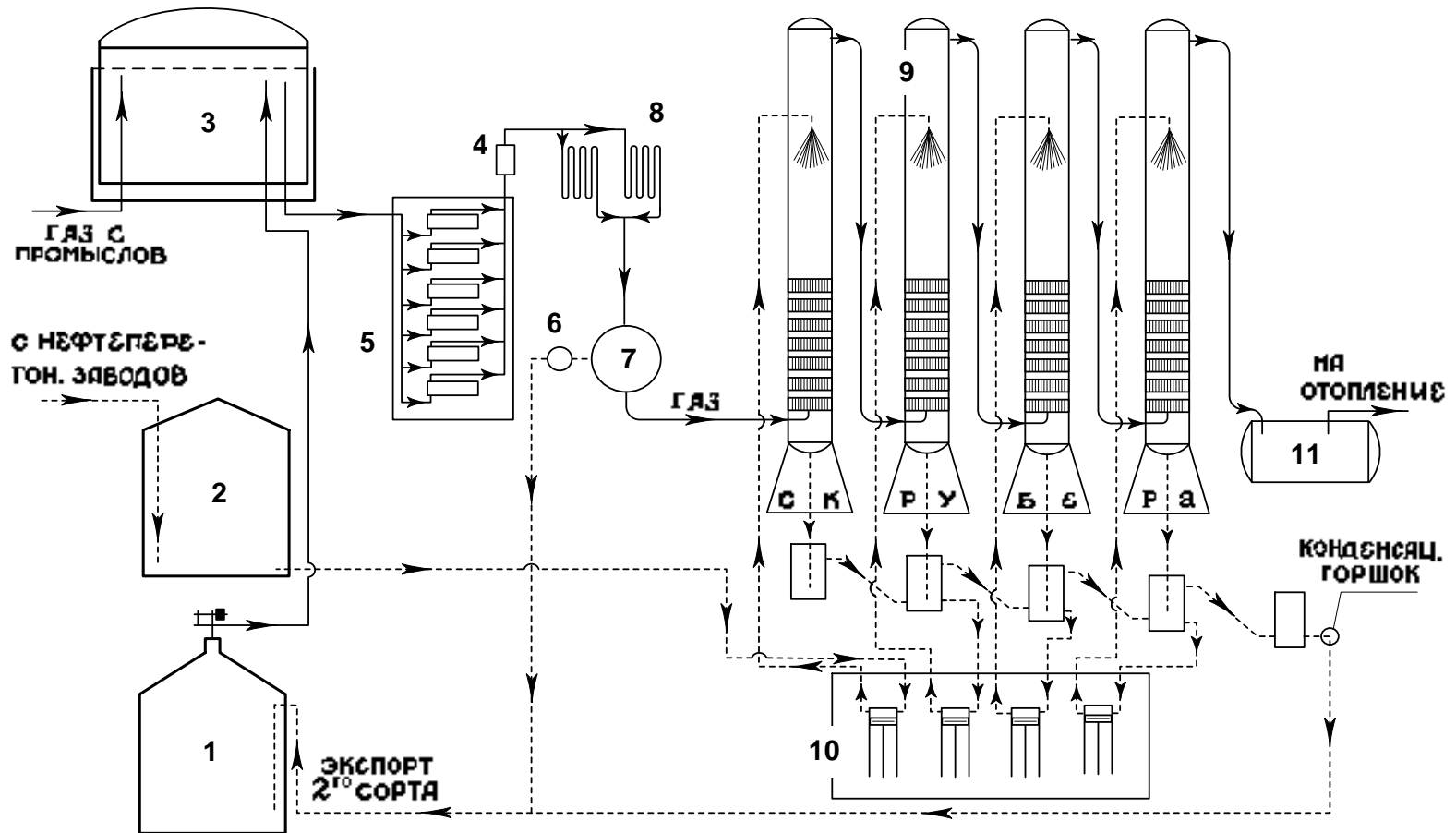
В начале 1925 г. под руководством Аккермана был принят в эксплуатацию второй компрессионный газолиновый завод на Новых промыслах. Было запланировано строительство заводов в Соленой балке и на Новогрозненском месторождении. По результатам работы за 1924 год главный инженер по заводскому строительству треста «Грознефть» Илларион Аккерман получил звание Героя Труда [7]. Для улучшения дела с отбором и утилизацией газа в Грозном 1 июля 1927 года была организована газовая контора Грознефти.

В послевоенное время практически была решена проблема обеспечения Чечено-Ингушской Республики продуктами переработки нефтяного газа [2]. В 1948 г. был введен в эксплуатацию газолиновый завод № 4 на участке Ташкале в Старогрозненском районе. Существующая сегодня схема промыслового сбора попутного газа была разработана в 1939 г. группой бакинских инженеров.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в первой половине XX (1920—1940-е гг.) российская переработка нефтяного газа развивалась в основном в Грозненском районе, где была сосредоточена значительная часть нефтедобычи СССР. В Грозном, как отмечалось выше, были построены первые абсорбционные и компрессионные заводы и 11 августа 2024 г. можно считать датой рождения газолинового производства в России.

Первый газоперерабатывающий завод в Грозном



1 - резервуар с бензином; 2 - резервуар с лигроином; 3 - газгольдер; 4 - маслоотделитель; 5 - компрессорная станция; 6 - конденсационный горшок; 7 - генератор; 8 - холодильники; 9 - скрубберы; 10 - насосное отделение; 11 - аккумулятор газа

Рис.1.Схема устройства газоперерабатывающего завода

ЛИТЕРАТУРА

1. Одинцов А.Б. Неиссякаемый источник прогресса. Грозный: Чечингиздат, 1981. - 128 с.
2. Джафаров К.И. Из истории развития нефтяной промышленности Чеченской Республики // Нефтяное хозяйство, № 8, 1993. - С.58-60.
3. ГрозНИИ – первый научно-исследовательский институт нефтяной промышленности // Даукаев А.А., Ахмадова Х.Х., Абумуслимов А.А., Хадисова Ж.Т., Магомадова М.Х., Садулаева А.С. // Вестник Академии наук Чеченской Республики. 2022. № 1 (56). - С. 102-113.
4. Дорогочинский А.З. Нефтяные газы Чечено-Ингушского и других экономических районов Северного Кавказа. - Грозный: Чечингиздат, - 1960.
5. Арутюнов В.С., Голубева И.А., Елисеев О.Л., Жагфаров Ф.Г. Технология переработки углеводородных газов. Учебное пособие. Москва: Изд-во ЮРАЙТ, 2020.- 723 с.
6. Аккерман И.Н. Первый газолиновый завод в Грозном // Нефтяное и сланцевое хозяйство. - 1924.- № 9.- С. 510-520.
7. Аккерман Илларион Николаевич (1888-1938)
<https://proektirovanie.gazprom.ru/social/11/?ysclid=Izmc6wercn229205773> (дата обращения 8.08.2024).

REFERENCES

1. Odintsov A.B. An inexhaustible source of progress. Grozny: Chechingizdat, 1981. - 128 p.
2. Jafarov K.I. From the history of the development of the oil industry of the Chechen Republic // Oil Industry, No. 8, 1993. - P.58-60.
3. GrozNII - the first research institute of the oil industry // Daukaev A.A., Akhmadova Kh.Kh., Abumuslimov A.A., Khadisova Zh.T., Magomadova M.Kh., Sadulaeva A.S. // Bulletin of the Academy of Sciences of the Chechen Republic. 2022. No. 1 (56). pp. - 102-113.
4. Dorogochinsky A.Z. Petroleum gases of the Chechen-Ingush and other economic regions of the North Caucasus. Grozny: Chechingizdat, - 1960.
5. Arutyunov V.S., Golubeva I.A., Eliseev O.L., Zhagfarov F.G. Technology of processing hydrocarbon gases. Textbook. Moscow : Publishing house YURAYT, 2020. - 723 p.
6. Akkerman I.N. The first gasoline plant in Grozny // Oil and shale industry. - 1924.- No. 9.- P. 510-520.
7. Ackerman Illarion Nikolaevich (1888-1938)
<https://proektirovanie.gazprom.ru/social/11/?ysclid=Izmc6wercn229205773> (date of access 08.08.2024).

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

№ 3 (18) 2024

Верстка: Махаев М.

Дата размещения сетевого издания в сети Интернет на официальном сайте: 28.06.2024 г.