

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»
СТЕРЛИТАМАКСКИЙ ФИЛИАЛ

На правах рукописи

КОЛЧИНА ГАЛИНА ЮРЬЕВНА



**ЗАКОНОМЕРНОСТИ «СТРУКТУРА-СВОЙСТВО» ДЛЯ АНАЛИЗА
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ S,N,O-ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ
СИСТЕМ**

1.4.3. Органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора технических наук

Научный консультант
чл.-корр. РАО, доктор химических наук,
профессор
Мовсумзаде Эльдар Мирсамедович

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	16
1.1 Методы для определения взаимосвязи между структурой и свойствами вещества	16
1.2 Классификация индексов реакционной способности	18
1.3 Основные разделы и современные методы вычислительной химии.....	20
1.4 Основные приближения квантовой химии.....	22
1.5 Современные квантовохимические методы.....	24
Выводы по главе 1	26
2 ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АНТИОКСИДТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ	28
2.1 Систематизация ингибиторов свободнорадикального окисления.....	28
2.2 Изучение механизма антиокислительного действия фенольных антиоксидантов	30
2.3 Взаимосвязь антиокислительной активности и строения замещенных фенолов	33
2.4 Явление синергизма. S-содержащие производные синергисты фенольных антиоксидантов.....	35
2.5 S-содержащие производные пространственно затрудненных фенольных соединений.....	40
2.5.1 Явление внутреннего синергизма. Изменения, происходящие в фенольных соединениях, в процессе окисления	40
2.5.2 Синтез и применение замещенных фенолов	48

2.6 Основные антиоксиданты фенольного типа, синтезируемые на производствах	64
Выводы по главе 2.....	74
3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИО- И ДИТИОСЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ α-МЕТИЛБЕНЗИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ.....	77
3.1 Объекты исследования реакций получения S- и Se-содержащих пространственно затрудненных фенолов	77
3.2 Синтез α -метилбензилпроизводных фенола	77
3.3 Синтез дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов с α -метилбензильными заместителями в <i>o</i> - и <i>n</i> -положениях.....	78
3.4 Идентификация синтезированных дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами методами ИК- и ЯМР-спектроскопии.....	81
3.5 Расчет основных геометрических и электронных параметров исследуемых дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов с α -метилбензильными заместителя	87
3.6 Расчет основных параметров молекул антиокислительных присадок ряда 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола.....	100
3.7 Исследование бактерицидной и фунгицидной активности дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами	112
3.9 Изучение антиокислительной активности синтезированных гетероорганических соединений и выявление зависимостей между структурой и проявляемыми свойствами.....	118
3.9.1 Изучение антиокислительной активности серосодержащих пространственно затрудненных фенолов методом хемолюмениценции	118

3.9.2	Установление зависимости антиокислительной активности синтезированных дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами от рассчитанных значений энергетических параметров молекул	126
3.9.3	Изучение антиокислительной активности S-содержащих производных <i>o</i> -замещенных фенолов и установление зависимости «структура-свойство»	127
3.9.4	Оценка антикоррозионной активности S- и Se-содержащих пространственно затрудненных α -метилбензильными группами фенолов	129
3.10	Значения констант скоростей реакции с кумилоксидными радикалами S-замещенных производных 2-гидрокси-3-метилбензил)-5-метилбиофенола	132
	Выводы по главе 3	136
4	ИЗУЧЕНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПОРАЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ И СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ	140
4.1	Основной химический состав базовых нефтяных масел	140
4.1.1	Углеводородный состав нефтяных базовых масел	141
4.1.2	Неуглеводородный состав нефтяных базовых масел	142
4.2	Причины старения смазочного масла	146
4.3	Классификация моторных масел и требования, предъявляемые к ним	152
4.4	Применение промышленных масел	155
4.5	Биологическое загрязнение смазочных масел	158
4.6	Назначение смазочных масел	161
4.7	Объекты исследований, вспомогательные материалы и методики исследования биостойкости смазочных масел	163
4.8	Анализ окисления углеводородов смазочных масел микробиологическими культурами	164

4.9 Результаты исследований поражения смазочных масел микроорганизмами.	168
Выводы по главе 4.....	176
5 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛ- И АРИЛСУЛЬФИДОВ	179
5.1 Синтез и идентификация полученных алкил- и арилдисульфидов	179
5.2 Расчет основных геометрических и электронных параметров исследуемых алкил- и арилдисульфидов	186
5.3 Исследование бактерицидной и фунгицидной активности алкил- и арилдисульфидов.....	195
5.4 Исследование биологической активности алкил- и арилдисульфидов.....	197
5.5 Исследование бактерицидной и фунгицидной активности присадки Grotan-OX	200
Выводы по главе 5.....	201
6 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОЛЬЦА С ГЕТЕРОАТОМАМИ	202
6.1 Квантово-химический расчет основных геометрических и электронных параметров исследуемых замещенных эфиров, содержащих алициклические кольца с гетероатомами	202
6.2 Антимикробные свойства замещенных эфиров.....	205
6.3 Исследование зависимости биологической активности замещенных эфиров	205
6.4 Антикоррозионная активность замещенных эфиров	208
Выводы по главе 6.....	209
7 ИССЛЕДОВАНИЯ N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЭЛЕКТРОФИЛЬНО-НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ	211
Выводы к главе 7.....	222

8 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ БАЛЬНЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВЛЯЮЩИХ НАФТАЛАНСКОЙ НЕФТИ	225
8.1 Методы для расчета биологических структур	225
8.2 Основные особенности нафталанской нефти.....	226
8.3 Биомаркерные молекулы как объекты исследования составляющих нафталанской нефти.....	228
8.4 Геометрические характеристики биомаркеров нафталанской нефти.....	234
8.5 Геометрические характеристики стероидных гормонов	248
8.6 Расчет индексов реакционной способности исследуемых биомаркеров нафталанской нефти и выявление их биологической активности	252
Выводы к главе 8	255
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	258
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	262
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	265
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	306
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	309
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	312
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	315
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	318

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Новые продукты органического синтеза не теряют актуальности благодаря широким возможностям их практических свойств. Это в основном горюче-смазочные материалы, модификаторы, красители, стабилизаторы, перспективные покрытия, поверхностно-активные вещества, биологически активные добавки, фунгициды, пестициды и многие средства защиты сельскохозяйственных продуктов. Поэтому продолжение синтеза новых продуктов с практически полезными свойствами особенно важно, а также позволяет выявить серию их аналогов, используя физико-химические исследования. Однако не всегда возможно определение физико-химических свойств отдельных систем, причиной чего является недостаточный приборный арсенал. Поэтому очень важны современные расчетные методы для определения параметров веществ. Наиболее перспективным и комплексным способом изучения сложных структур является вычислительная химия, позволяющая на основе положений и законов квантовой механики и квантовой химии оценить реакционную способность соединения, кинетику и механизм протекания химических реакций, смоделировать синтез новых веществ, тем самым прогнозируя заданные свойства соединений. Наличие практически всех физических, структурных, химических и термодинамических параметров позволяет проанализировать возможные свойства соединений. И поэтому использование современных методов расчета открывает новые возможности определения свойств гетероорганических соединений. В настоящее время представлялось интересным и важным выяснить влияние заместителей, структурных особенностей на физико-химические параметры веществ и с помощью дескрипторов предсказать реакционную способность соединений, что в перспективе может дать ответ на некоторые предположительные практические свойства данных гетероорганических соединений.

Современная вычислительная химия включает основу целых теорий, которые с течением времени претерпевали практические изменения и поэтапные

превращения, что представляет интерес рассмотреть поэтапное и ступенчатое развитие квантово-химических методов расчета. На сегодняшний день она способна не только объяснять, но и предсказывать возможные формы существования химических веществ, прогнозировать их структуру и свойства, новые эффекты в молекулах и рекомендовать оптимальный путь синтеза вещества с предполагаемыми свойствами.

Органические вещества, содержащие гетероатомы, широко используются в крупных масштабах в качестве антиоксидантов, присадок, модификаторов к полимерам, маслам, топливу и другим важным продуктам. Таким образом, исследование гетероорганических систем с позиции вычислительной химии, изучение их реакционной способности, физических и химических свойств являются важными задачами, соответствующими сегодняшним направлениям развития науки и технологий.

Степень разработанности. В диссертационной работе проанализированы труды таких отечественных и зарубежных ученых в области технологии производства присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям, как А.М. Кулиев, А.М. Данилов, В.В. Ершов, В.М. Фарзалиев, В.М. Капустин, П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев, Н.Р. Бабаев, С.А. Кузнецов, В.А. Рогинский, Н.М. Эмануэль, Г.В. Карпухина, Ф.Ю. Рачинский, В.В. Ершов. Исследования в области изучения топлив и смазочных масел представлены в работах И.Г. Анисимова, В.Г. Спиркина, В.В. Острикова, Н.И. Черножукова, С.С. Наметкина, С.Э. Крейна, И.Г. Фукса, З.А. Авакяна, А.А. Герасименко. В области изучения состава и свойств нафталанской нефти проанализированы работы А.И. Караева, А.Х. Кулиева, Р.Б. Алиева, Г.Г. Ашумова, А.Н. Мурадова, А.Э. Ализаде, Д.И. Мехдиева, Ф.Р. Бабаева, У.Ф. Гашимовой, Л.К. Адамяна, С.А. Гулиева.

Целью работы является разработка комплексного подхода к выявлению корреляционных зависимостей «структура-свойства» как системы для интерпретации экспериментальных данных и прогнозирования функциональных свойств S,N,O-гетероорганических систем.

Указанная цель определила постановку и решение следующих **основных задач**:

1. Подбор и анализ методов вычислительной химии и S,N,O-гетероорганических систем для установления взаимосвязей между их структурой, конформацией и реакционной способностью.

2. Осуществление синтеза и установление структур макроциклических фенольных антиоксидантов бис[n-гидрокси-m- α -метилбензилфенил]дисульфид(селенид)ов путем введения серу- и селенсодержащих мостиковых групп в состав α -метилбензилфенолов, содержащих пространственно затрудненные фенольные фрагменты, производных алкил- и арилсульфидов и дисульфидов, замещенных эфиров, содержащих алициклические кольца с гетероатомами.

3. Выявление биологической поражаемости смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей окисляющими микроорганизмами для последующей их защиты биоцидами.

4. Изучение и теоретическое обоснование закономерностей, связывающих индекс реакционной способности – корреляционный параметр для прогнозирования функциональных свойств в рядах S,N,O-гетероорганических систем.

5. Изучение и расчет термодинамических характеристик для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекулам 1,2,3-, 1,2,4- и 1,3,5-триазинов, рекомендуемых в качестве антиоксидантов.

6. Выявление биологической активности в биомаркерных молекулах нафталанской нефти.

7. Практическое применение подходов вычислительной химии к анализу и интерпретации функциональных свойств в системах, содержащих S,N,O-атомы, и сопоставление результатов расчетов с экспериментально полученными данными.

8. Предложение высокоэффективных S,N,O-гетероорганических систем для практического использования в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям.

Научная новизна

Впервые предложены экспериментально-теоретический подход и новые расчетные схемы к интерпретации полученных результатов S,N,O-гетероорганических систем.

Впервые осуществлены двухстадийные синтезы S- и Se-содержащих пространственно затрудненных бис-*n*-гидрокси-*m*- α -метилбензилфенолов, производных алкил- и арилсульфидов и дисульфидов, замещенных эфиров, содержащих алициклические кольца с гетероатомами, показана возможность их применения в качестве многофункциональных присадок.

Впервые доказано, что смазочные масла чаще всего повреждаются 3 гетеротрофными изолятами углеводородокисляющих бактерий, коллекционных аналогов бактериальных культур, принадлежащих к родам: *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*. Гетеротрофные бактериальные микроорганизмы более интенсивно используют углеводороды смазочного масла М-8 и наименее – масла Т-46.

Впервые выявлены соединения, относящиеся к S,N,O-гетероорганическим системам, обладающие антиокислительными, биологическими, антикоррозионными, противоизносными, антимикробными активностями.

Впервые выявлены закономерности изменения антиокислительной, биологической, антикоррозионной, антимикробной и противоизносной активностей у S,N,O-гетероорганических систем в зависимости от их структурных особенностей, которые могут быть использованы при синтезе новых S,N,O-функциональных соединений.

Разработана эффективная многофункциональная композиция, сочетающая в себе бактерицидные и ингибирующие свойства.

Определены производные на основе 1,3,5-триамина, обладающие защитными и антиокислительными свойствами, характеризующиеся высокой адсорбционной активностью, повышенной термической стабильностью и пассивацией металлов.

Впервые проведено сравнение биологической активности биомаркерных молекул нафталанской нефти с бетулином и стероидными гормонами.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложен и апробирован на примере S,N,O-гетероорганических систем экспериментально-теоретический подход, сочетающий физико-химический эксперимент и его трактовку с квантовохимическими расчетами теоретических значений основных параметров оптимизированных структур. Такой подход позволяет интерпретировать экспериментально получаемые значения влияния геометрической и электронной природы группы атомов и обладает прогностическим характером, позволяющим с достаточно высокой степенью надежности предсказывать виды активностей у S,N,O-гетероорганических систем.

Синтезированные соединения α -метилбензилзамещенные S- и Se-содержащие пространственно затрудненные бисфенолы, производные алкил- и арилсульфиды и дисульфиды, замещенные эфиры, содержащие алициклические кольца с гетероатомами, обладают антиокислительными, антикоррозионными, противоизносными и антимикробными свойствами и могут быть рекомендованы в качестве эффективных многофункциональных присадок к смазочно-охлаждающим жидкостям и смазочным маслам. В качестве биоцидных присадок могут быть рекомендованы и использованы наиболее эффективные из полученных соединений.

Основные результаты диссертации могут быть использованы при проведении целевых исторических и научных исследований в области развития органической химии, а также при написании учебных пособий, монографий и тематических обзоров. Полученные результаты представляют практический интерес для теоретической органической химии, так как расширяют представления о реакционной способности и характере взаимодействия S,N,O-гетероорганических систем.

Наличие функциональных групп заместителей в триазилах обеспечивают проявление защитных и антиокислительных свойств, а содержание трех атомов азота в кольце – проявление высокой адсорбционной активности, повышенной термической стабильности и пассивации металлов, поэтому соединения на основе

триазинов могут быть рекомендованы в качестве антиокислительных, антикоррозионных и депрессорных присадок.

Среди биомаркерных молекул нафталанской нефти в результате биоскрининга выявлены вещества, проявляющие высокую антимикробную, антибактериальную, противовоспалительную, дерматологическую, противозудную, гепатопротекторную и противоопухолевую активности при умеренной, либо низкой токсичности. Биомаркерные молекулы нафталанской нефти, имеющие схожее строение с бетулиновыми производными, также способны проявлять биологическую активность.

Разработаны многофункциональные материалы, испытанные Институтом химии присадок Национальной академии наук Азербайджана. Материалы имеют практическое подтверждение эффективных антиокислительных, антикоррозионных, противоизносных, антимикробных и бактерицидных свойств. Синтезированные соединения внедрены в области использования антиоксидантов в производстве полимерных материалов для медицинской, автомобильной и строительной отраслей.

Методология и методы исследования. Методологическую основу при проведении исследований составили поиск, рассмотрение и анализ работ ученых в области синтеза, определения и изучения физико-химических свойств S,N,O-гетероорганических систем, проявляющих антиокислительную, противоизносную, биологическую, антимикробную и антикоррозионную виды активностей.

Надежность полученных результатов обусловлена привлечением высокоуровневых квантово-химических расчетов для определения основных параметров S,N,O-гетероорганических систем и сравнения с экспериментальными данными. Расчеты осуществлены на высокопроизводительных вычислительных машинах с использованием стандартных квантово-химических программ. При выполнении исследований использованы современные методы органического синтеза, выделения и очистки полученных соединений. Структура и чистота синтезированных веществ установлены с помощью физико-химических методов

анализа. Экспериментальные исследования были осуществлены на оборудовании, прошедшем государственную поверку.

Положения, выносимые на защиту

Применение комплекса современных физико-химических методов исследования и высокоуровневых квантово-химических расчетов к интерпретации строения и проявляемых свойств S,N,O-гетероорганических веществ.

Синтез S- и Se-содержащих пространственно затрудненных α -метилбензильными группами фенолов, производных алкил- и арилсульфидов и дисульфидов, замещенных эфиров, содержащих алициклические кольца с гетероатомами.

Изучение основных закономерностей, сделанных об антиокислительной, противоизносной, антикоррозионной, антимикробной и биологической эффективности гетероорганических соединений на основе квантовохимического анализа S,N,O-гетероорганических веществ и проведенных экспериментальных исследований.

Влияние различных факторов на жизнедеятельность микроорганизмов, поражающих смазочные масла, в условиях хранения и транспортировки, причины возникновения микробиологического поражения смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей и изменения, происходящие при их биодegradации.

Влияние структурных особенностей биомаркерных молекул нафталанской нефти на их реакционную способность и изучение биологической активности.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов и выводов исследований обусловлена использованием ряда стандартных методик определения и расчета в сопоставлении с контрольными опытами и согласованностью с литературными данными, квантовохимический расчет и анализ погрешностей проведен с использованием общепринятых критериев оценки. За проведение научно-практического исследования «Расчеты и свойства химических реагентов для нефтегазовой промышленности» соискатель вместе с группой коллег-авторов удостоены премии и являются Лауреатами Премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2013 г.).

Основные результаты представленной работы докладывались в виде научных устных и стендовых докладов на следующих международных и всероссийских конференциях, съездах и симпозиумах: BOSS XIII, XIV, XV, XVI: Belgian Organic Synthesis Symposium (г. Антверпен, г. Валлония, Бельгия, 2012, 2014, 2016, 2018 гг.); "Теоретические и прикладные вопросы образования и науки" (г. Тамбов, 2014 г.); "Новые технологии в материаловедении" (г. Уфа, 2015 г.); "Современное общество, образование и наука" (г. Тамбов, 2015 г.); EFMC-YMCS: 3rd EFMC Young Medicinal Chemist Symposium (г. Манчестер, Великобритания, 2016 г.); "Актуальные проблемы прикладной математики, механики и компьютерного моделирования" (г. Уфа, 2016 г.); "Selective Oxidation and Functionallization: Classical and Altemative Routes and Sources" (г. Берлин, Германия, 2016 г.); "Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии" (г. Уфа, 2010, 2011, 2012, 2013, 2014, 2016, 2017, 2018, 2019 гг.); "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела" (г. Уфа, 2017 г.); "Экология и ресурсосбережение в нефтехимии и нефтепереработке" (г. Уфа, 2017 г.); Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 2019 г.); "Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии" (г. Уфа, 2019 г.); II Всероссийская научно-практическая конференция «Современные технологии: достижения и инновации-2020» (г. Стерлитамак, 2020 г.); Международная научная конференция «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии» (г. Екатеринбург, 2020); «Актуальные проблемы и направления развития энергоресурсноэффективных технологий органического и неорганического синтеза» (г. Уфа, 2021); «MENDELEEV 2021. XII International Conference on Chemistry for Young Scientists» (г. Санкт-Петербург, 2021); «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность» (г. Стерлитамак, 2022).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 85 работ, в том числе 21 статья в журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 30 статей в рецензируемых изданиях, рекомендуемых перечнем ВАК, 1

глава в коллективной монографии, 3 монографии, 24 тезиса в сборниках материалов конференций. Получено 5 патентов.

Структура и объем диссертации. Диссертация включает введение, 8 глав, заключение, выводы, список использованных источников и приложения. Материал диссертации изложен на 318 страницах, включающий 69 рисунков, 63 таблицы и 5 приложений. Список использованных источников содержит 424 наименования.

1 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ ДЛЯ ОБЪЯСНЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1 Методы для определения взаимосвязи между структурой и свойствами вещества

Определение физико-химических свойств химических веществ, исходя из их молекулярной структуры и пространственного строения, является одной из главных задач теоретической химии [1-5]. Этот раздел науки помогает понять как структура химического вещества влияет на способность проявлять определенные свойства и вступать в химические реакции. В сегодняшнем мире ежедневно синтезируют большое количество различных новых веществ, которые имеют достаточно широкое применение, поэтому данная тема актуальна. Ввиду решения поставленной задачи по установлению взаимосвязи между структурой и проявляемыми свойствами вещества в дальнейшем мы можем прогнозировать предполагаемые свойства молекул и систем, вызывающих интерес, а также вести направленный органический синтез веществ с заранее определенными свойствами [6-8]. Поэтому решение поставленной задачи для соединений, относящихся к определенному классу веществ, позволит расширить возможности раздела теоретической химии.

Одними из первых считаются работы, связанные с определением связи строение-свойство вещества, относящиеся ко второй половине девятнадцатого столетия. Сегодня для определения связи между структурой и проявляемыми свойствами химических веществ применяют большое количество методов:

- математическое моделирование (к примеру, к данным методам относят топологические подходы, которые используют информацию, исходя из структурной формулы химического вещества, и являются достаточно быстрыми и удобными);

- структурные дескрипторы, представленные топологическими индексами (применяют для оценки РС соединений, описания химических структур при определении взаимосвязи между структурой и вещества и различными видами активности, при планировании ХЭ);

- квантово-химические расчеты (методы вычислительной химии для описания молекулярных структур и химических превращений химических соединений);

- экспериментальные исследования.

По вышеперечисленным двум методам в литературе имеется достаточное количество работ как отечественных авторов, так и зарубежных [9-34]. Они имеют ряд достоинств, связанных с быстротой и простотой вычисления индексов, а также легкостью получения информации, исходя из структурной формулы самих химических веществ. Но также данные методы имеют недостаток, т.к. при применении их учитываются не все особенности молекулярного строения.

Основными разделами теоретической химии сегодня являются вычислительная, квантовая, математическая химии, хемоинформатика и разделы физической химии (Рисунок 1.1). Теоретическую современную химию можно подразделить на изучение ХС и исследование ХД.

Существует ряд программных пакетов и компьютеров, которые способны на основе решений численных уравнений квантовой механики и квантовой химии дать разъяснения о структуре и строении, а также изменениях в химических соединениях и системах, состоящих из электронов и ядер [35-41]. Сюда можно отнести достаточно распространенный и известный комплекс GAMESS US [42-44], функционированием которого занимаются группа профессора М. Гордона, а также GAMESS UK [45], поддерживаемый группой профессора М.Ф. Геста.

Сегодня моделирование связи «структура-проявляемое свойство» является одним из быстроразвивающихся и перспективных направлений вычислительной химии, которые ориентированы на получение химических соединений с заранее заданными свойствами [46-52].

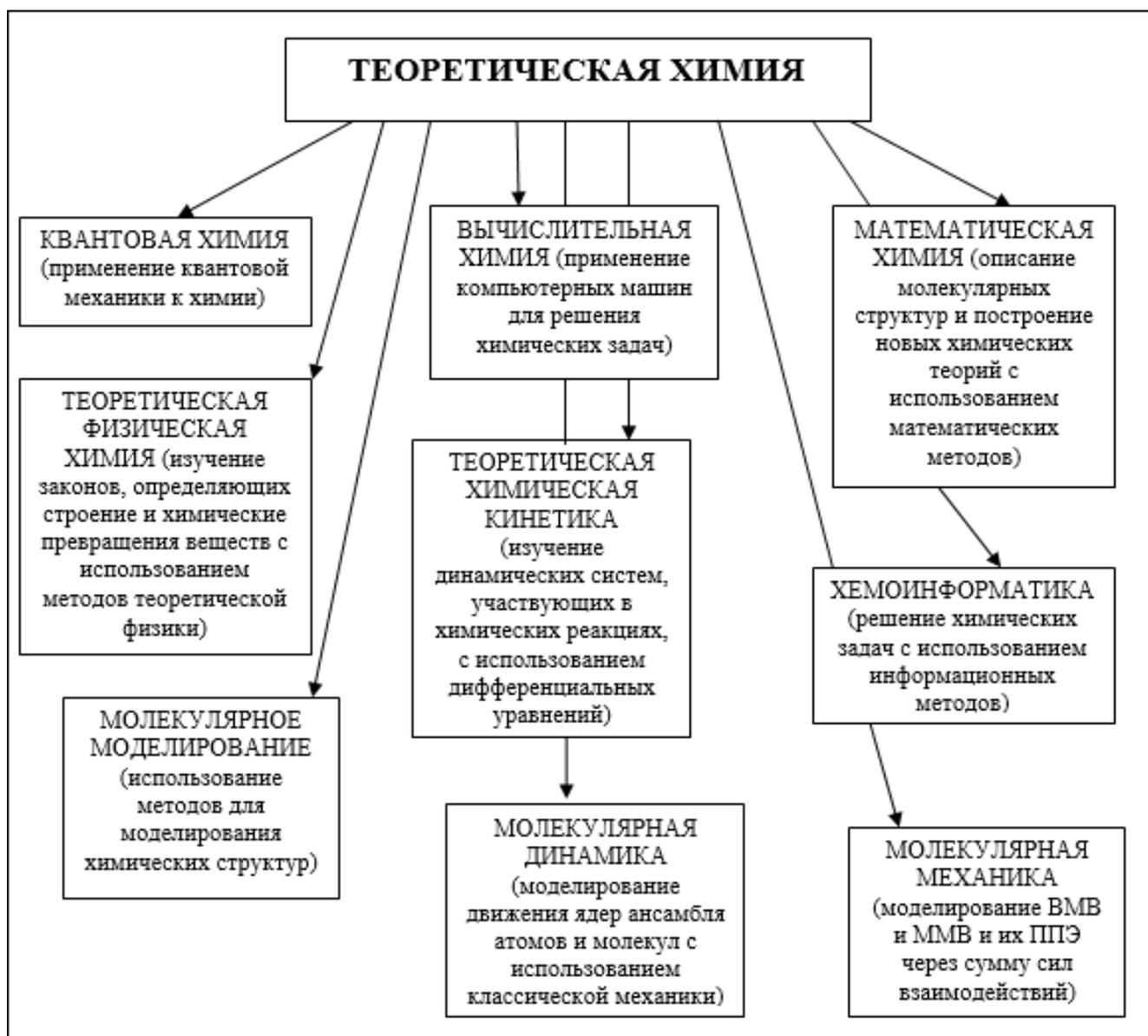


Рисунок 1.1 – Основные разделы теоретической химии

1.2 Классификация индексов реакционной способности

Ввиду того, что важные практические исследования химических реакций методом поверхности потенциальной энергии зашли в тупик, то это привело к достаточно широкому использованию метода ИРС, куда входят рассчитанные с помощью методов квантовой химии энергетические и электронные параметры системы для последующей корреляции их с экспериментально полученными данными о РС. Причем количество ИРС год от года постоянно возрастает.

Основная задача метода ИРС – корреляция выявленных молекулярных свойств с экспериментально полученными данными по реакционной способности.

При рассмотрении классификации ИРС стоит отметить, что они подразделяются на две группы, причем в первой группе ИРС рассчитываются в приближении реагирующей молекулы, т.е. характеризуют свойства переходного состояния ХР, а во второй – в виде изолированной системы с учетом статистических свойств либо предреакционного комплекса, либо исходных веществ (статистические ИРС).

К статистическим ИРС могут быть отнесены такие параметры, как плотности граничных электронов, эффективные заряды атомов, поляризуемость, свободные валентности, комбинированный индекс реакционной способности, индексы связи, энергии высших занятых и низших свободных МО. Данный метод является более простым, но грубым подходом к оценке РС [53, 54].

Для описания и объяснения течения ХР ученым Пирсоном Р. [55] была введена концепция жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО). ИРС (молекулярные дескрипторы) предназначены для описания РС, механизмов химических реакций и переходных состояний. Это численные характеристики основных структурных особенностей химических соединений, которые отвечают за проявление физико-химических свойств. Они подразделяются на экспериментально измеряемые и рассчитываемые на основе теоретических представлений. Сюда относятся ИРС, основанные на DFT. К ним относятся: электрофильность, электронный химический потенциал, поляризуемость (мягкость), жесткость, функции Фукуи. Таким образом, ИРС способны характеризовать РС химического соединения как целого [56-60].

Рассматривая ИРС относительно компьютерного дизайна, то они подразделяются в соответствии с категориями на следующие: дескрипторы элементарного уровня-структурной формулы-электронной структуры-молекулярной формы-межмолекулярных взаимодействий. Данные виды дескрипторов взаимосвязаны между собой, каждый последующий дескриптор включает информацию предыдущего, ниже его по рангу. При рассмотрении

данного направления основное влияние на его развитие оказывает прогресс вычислительной техники. Поэтому для исследования сложных структур, процессов и явлений создаются их модели, с помощью которых возможна большая доступность для изучения и меньшие затраты на экспериментальные исследования [46].

Роль и значение вычислительной квантовой химии в будущем будет только возрастать и взаимосвязь ее с другими науками – физикой, математикой, материаловедением, биохимией – тоже будет расти. Развитие прикладной квантовой химии в данное время идет по многим направлениям: исследование РС химических соединений, различных каталитических процессов с их участием, описание процессов в конденсированных средах, создание новых материалов и т.д. [61-64].

1.3 Основные разделы и современные методы вычислительной химии

Самое востребованное использование современных суперкомпьютеров при решении вопросов, связанных с разделом химии и химической технологии, это применение различных методов вычислительной химии [65-68].

Синоним словосочетания «вычислительная химия» является «компьютерная химия», рассматривающая с помощью применения компьютерных методов различные процессы на молекулярном уровне. Ввиду того, что данные методы весьма затратны только с появлением свободных вычислительных мощностей они получили достаточно широкое развитие и применение [69-70].

В вычислительной химии подразделяют методы в зависимости от механизма расчета потенциала МС на механические атомистические, механические корсгрейн (объединенно-атомные), полуэмпирические, *ab initio* и комбинированные [71-73].

полуэмпирические — основаны на описании молекулярных систем на основе φ и уравнения Шредингера, данные методы содержат эмпирические коэффициенты. Сюда можно отнести метод Хюккеля, MP2 и теорию функционала

электронной плотности, считающийся одним из самых часто используемых в квантовой химии.

ab initio — либо их еще называют неэмпирические методы, которые основаны на решении уравнения Шредингера путем последовательного применения упрощающих приближений. Они включают в основном различные расширения молекулярных орбиталей линейной комбинации атомных орбиталей: это и теория возмущений (MP2, MP4), и методы конфигурационного взаимодействия (CI, CIS, CISD, MCSCF, CASSCF), и Хартри-Фока (HF), и многоконфигурационного взаимодействия, и сопряженных кластеров (CC, CCSD, CCSD(T)) и т.д.

механические — методы, в которых вместо атомов используют материальные точки с зарядами на них, а $E_{\text{пот}}$ представляется в виде набора двух, трех и четырех центровых членов, которые имитируют механические упругие движения и элементы.

механические корс-грейн — в данных методах атомы образуют группы, и материальная точка имитирует систему атомов.

комбинированные методы — методы включают смесь подсистем и подразделений на механическую и квантовую и расчет потенциала ведется через комбинацию корс-грейн подхода или механического и полуэмпирического подхода или *ab initio*.

По времени методы компьютерной химии можно подразделить на статические, стохастические и динамические.

Статические методы способны вычислять характеристики молекулярной системы, которая не зависит от времени.

Стохастические методы исследуют «ансамбль». В них времени нет. Данные методы подчиняются законам статистической физики.

Динамические методы исследуют небольшую молекулу при определенном времени. Данные методы решаются через систему динамических уравнений. В частности, через уравнение Ньютона, где каждый следующий шаг зависит от предыдущего (1.1):

$$m_i \ddot{x}_i = -\frac{\partial U(\vec{x})}{\partial x_i} \quad (1.1)$$

Вышеперечисленные комбинации различных методов представляют всю полноту методов современной компьютерной химии. *ab initio* статические методы — это методы классической вычислительной химии, механические динамические методы — методы классической молекулярной динамики. Они являются самыми распространенными сегодня. В зависимости от того, какую задачу поставит перед собой исследователь и в зависимости имеющихся в распоряжении вычислительных мощностей подбирается необходимая комбинация методов [74].

1.4 Основные приближения квантовой химии

На основе квантовой механики представляются особенности атомов и молекул в химии. Течение электронов и ядер молекул стационарного уравнения Шрёдингера входят в основу представления (1.2):

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (1.2)$$

отсюда и выходит, что \hat{H} — является оператором Гамильтона молекулы или атома, который учитывает кинетическую энергию движения практически всех электронов и ядер, а также потенциальную энергию притяжения электронов к ядрам. К тому же учитывает такие отталкивания, как межъядерные и межэлектронные; Φ — многоэлектронная волновая функция, зависящая от координат и спинов всех n электронов, а также координат всех N ядер системы (1.3):

$$\Phi = \Phi(q_1, q_2, \dots, q_n; R_1, R_2, \dots, R_N), \quad (1.3)$$

где $q_i = \{\mathbf{r}_i, \sigma_i\}$ — совокупность пространственных и спиновых координат электрона i ; R_j — координаты ядра j . Приближение Борна-Оппенгеймера считается самым близким для решения уравнения Шрёдингера. Так как центры атомов являются неподвижными, а когда они меняют положения, то сразу же «приспосабливаются» к последнему расположению. Как раз это и дает возможность удалить из волновой

функции передвижение ядер, а также показать, что она подчиняется только координатам электронов (1.4) [52]:

$$\Psi = \Psi(q_1, q_2, \dots, q_n) \quad (1.4)$$

Нужно отметить, что приближение Борна-Оппенгеймера считается приближением, так как оно может быть для многих химических процессов, во время молекулярного моделирования, непростым.

Ко всему этому существует еще один минус использования уравнения (1.2). Это объясняется его погрешностями при движениях электронов, в разных системах, примерно со скоростью света. Так как внутренние электроны этих атомов рядом с ядром передвигаются с релятивистской скоростью, то тяжелые атомы и молекулы как раз и представляют эту систему.

Так как спиновые переменные, то есть α и β отдаляются от пространственных переменных и высчитываются из-за показателей волновой функции в образе детерминанта Слейтера, то хорошим способ решения уравнения (1.2) с волновой функцией (1.3) считается метод Хартри-Фока (1.5):

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} |\varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_m(1)\alpha(1) & \varphi_{m+1}(1)\beta(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ |\varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_2(2)\alpha(2) & \dots & \varphi_m(2)\alpha(2) & \varphi_{m+1}(2)\beta(2) & \dots & \varphi_n(2)\beta(2) \\ | \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ |\varphi_1(n)\alpha(n) & \varphi_2(n)\beta(n) & \dots & \varphi_m(n)\alpha(n) & \varphi_{m+1}(n)\beta(n) & \dots & \varphi_n(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (1.5)$$

Этот принцип даёт хороший прогноз по фундаментальным правилам квантовой механики о перестановочной антисимметрии волновой функции фермионов и в то же время, устанавливает нелегкую многоэлектронную функцию воспроизведению φ_i , то есть одноэлектронных орбиталей. Уравнение Шрёдингера приводит к уравнению Хартри-Фока, такими условиями как изменения этих возможностей с условиями достигнуть минимума энергии системы E (1.6):

$$\hat{F}_i \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2 \dots n \quad (1.6)$$

где ε_i – энергия электрона на орбитали i ; \hat{F}_i – оператор Фока.

При использовании приближения МО ЛКАО, где одноэлектронные орбитали раскладываются по конечному числу одноэлектронных базисных функций X_i , центрированных на ядрах атомов (1.7):

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^m c_{ij} X_j, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad m \geq n \quad (1.7)$$

Данное приближение сводит уравнения Хартри-Фока к алгебраическому уравнению Хартри-Фока-Рутана (1.8):

$$F c_i = \varepsilon_i S c_i \quad (1.8)$$

Здесь каждый вектор c_i – это набор коэффициентов $c_{ij}, j=1, 2, \dots, n$ в разложении.

Впоследствии такого, как самосогласование достигнуто, итогом заключения уравнений Рутана считаются энергии одноэлектронных орбиталей и коэффициенты их разложения по начальным функциям. Представление волновой функции многоэлектронной системы в облике детерминанта Слейтера считается одной из главных мыслей большинства способов прогрессивной квантовой химии. В данной связи принципиально припоминать, собственно, что возведение такого детерминанта имеет, кстати, огромную возможность проводиться двумя разными методами, именуемыми методами спаривания в волновой функции [52, 66, 69, 72].

1.5 Современные квантовохимические методы

Рассматривая вышеприведенные методы вычислительной квантовой химии, установили, что имеется 3 группы методов: неэмпирические (*ab initio*), полуэмпирические и теории функционала плотности [71-73].

Также выделяют другие группы функционалов, основанное на приближении для описания электронной энергии:

GGA – функционал, где $E_{эл}$ зависима от электронной плотности и ее градиента (более высокого уровня приближение, чем LDA).

LDA – функционал, где $E_{эл}$ зависима только от функции электронной плотности.

Гибридные – представляют собой комбинацию функционалов GGA или LDA с вкладами в E , которые выражаются через φ .

Мета-гибридные – гибридные функционалы, где функционалом являются и выражения $E_{\text{пот}}$ взаимодействия внутри электронной плотности и выражения для $E_{\text{кин}}$ электронов.

Также часто используются функционалы:

BLYP – достаточно быстрый и простой GGA-функционал, хорошо описывающий органические и простые неорганические молекулы, однако точность уступает PBE, B3LYP.

B3LYP – гибридный функционал широкого применения. Рекомендуются как метод выбора для МС, свойства которых еще не изучены, так как результаты будут достоверными даже для систем, в которых некоторые другие функционалы приведут к значительным погрешностям.

PW91, *BPW91*, *B3PW91* – функционалы, которые рекомендованы для расчетов металлических кристаллов и кластеров и неорганических молекул.

M05, *M06* – функционалы, которые ориентированы на водородно-связанные системы.

PBE – GGA-функционал широкого применения, современная альтернатива B3LYP. Применим как кристаллическим, так и молекулярным системам, неорганическим, органическим и металлическим.

TPSS – мета-гибридный функционал.

Преимуществом перед *ab initio* методами является более высокая производительность, что дает возможность рассматривать большие системы при сопоставимом уровне точности воспроизведения структурных, электронных, спектральных и термодинамических параметров. Также огромным преимуществом DFT перед полуэмпирическими методами является отсутствие необходимости калибровать атомные параметры для того или иного типа атомов или класса соединений, а также устойчивость результатов при переходе к неизвестным классам веществ. Также DFT методы часто используются для расчетов процессов электронного переноса и возбужденных состояний [74-81].

На Рисунке 1.2 представлена сравнительная характеристика в координатах точность–производительность для методов вычислительной химии [65, 67, 69].

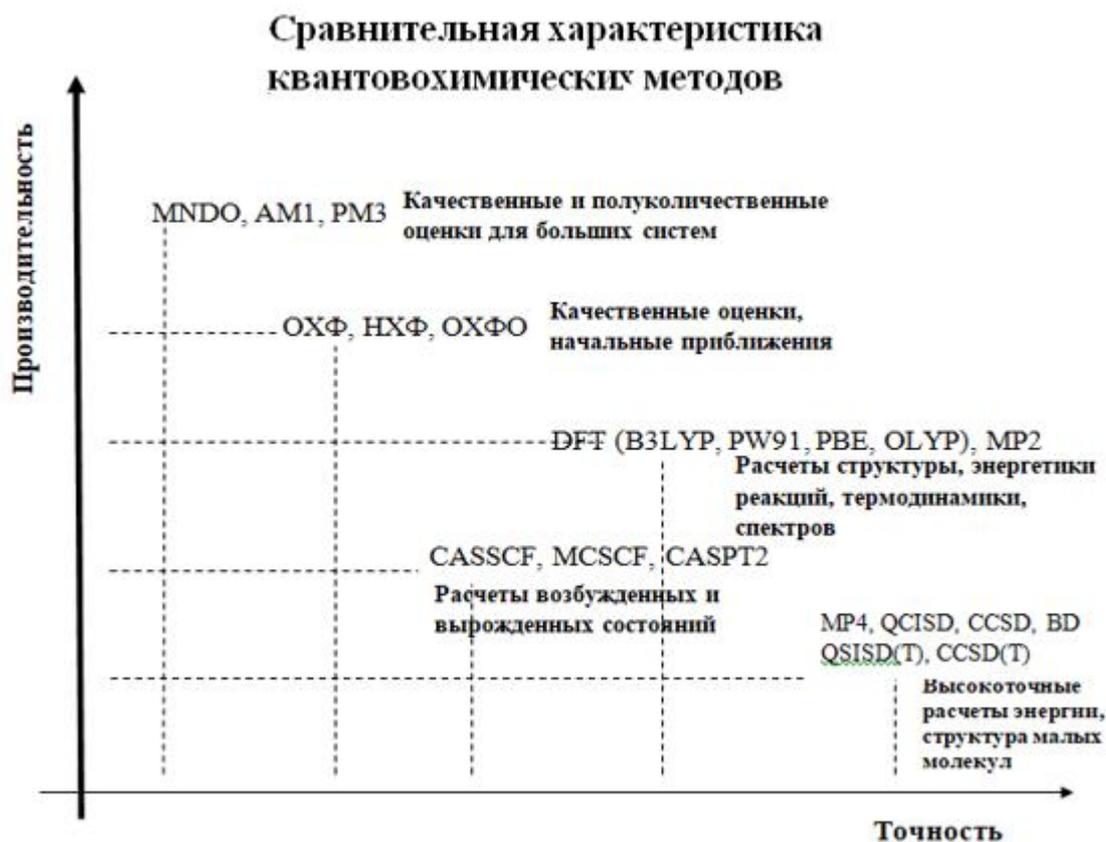


Рисунок 1.2 – Сравнительная характеристика в координатах точность-производительность методов вычислительной химии

Выводы по главе 1

1. На сегодняшний день с помощью квантовохимических методов можно определить такие свойства соединений как: основные структурные, энергетические, электронные, термодинамические и спектральные параметры.
2. Приведен ряд программных пакетов и компьютеров, которые способны на основе решений численных уравнений квантовой механики и квантовой химии дать разъяснения о структуре и строении, а также изменениях в химических соединениях и системах, состоящих из электронов и ядер.
3. Установлено, что моделирование связи «структура-проявляемое свойство» является одним из быстроразвивающихся и перспективных направлений вычислительной химии, которые ориентированы на получение химических соединений с заранее заданными свойствами.

4. Проанализированы основные индексы реакционной способности и молекулярные дескрипторы химических соединений.

5. Квантовая химия в настоящее время стала важной частью любого химического эксперимента. На сегодняшний день в науке выделяют новый раздел "Компьютерная химия", занимающийся решением сложных химических задач с помощью расчетных методов. Доступность компьютерного оборудования и дешевизна расчетов делают квантово-химические расчеты конкурентоспособными по сравнению с экспериментом.

2 ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛЬНЫХ АНТИОКСИДАНТОВ

2.1 Систематизация ингибиторов свободнорадикального окисления

Антиоксиданты, ингибирующие окисление, за счет большого практического значения в современной науке представляют огромный интерес. Некоторые из них существенно затормаживают и замедляют процессы свободнорадикального окисления органических систем.

К цепному радикальному процессу можно отнести процессы окисления липидов [82], полимеров [86, 88] и углеводов [86, 87]. Он характеризуется следующими последовательными стадиями (Рисунок 2.1).

Одними из основных и перспективных направлений применения антиокислителей являются: стабилизация полимерных материалов, косметических средств и пищевых продуктов [82, 83], в составе лекарственных средств [83-85], а также увеличение срока службы масел и топлив [80-81].

Из выше представленной схемы следует, что замедлять процесс окисления можно двумя способами: или дезактивацией свободных радикалов, или останавливая стадии разветвления. Таким образом, можно выделить ниже представленные группы ингибиторов окисления в зависимости от механизма их действия [89]:

1. Антиоксиданты, обрывающие цепи окисления с радикалами пероксидов: ариламины, фенолы, нафтолы и др. или соединения, в состав которых входят слабые связи N–H, S–H, O–H.

2. Антиоксиданты, прерывающие цепь окисления с алкильными фрагментными радикалами: нитроксильные радикалы и хиноны.

3. Антиоксиданты, вступающие во взаимодействие с гидропероксидами без последующего образования свободных радикалов: металлокомплексы, фосфиты, тиофосфиты, сульфиды, тиокарбаматы, карбаматы, арсениты и др.

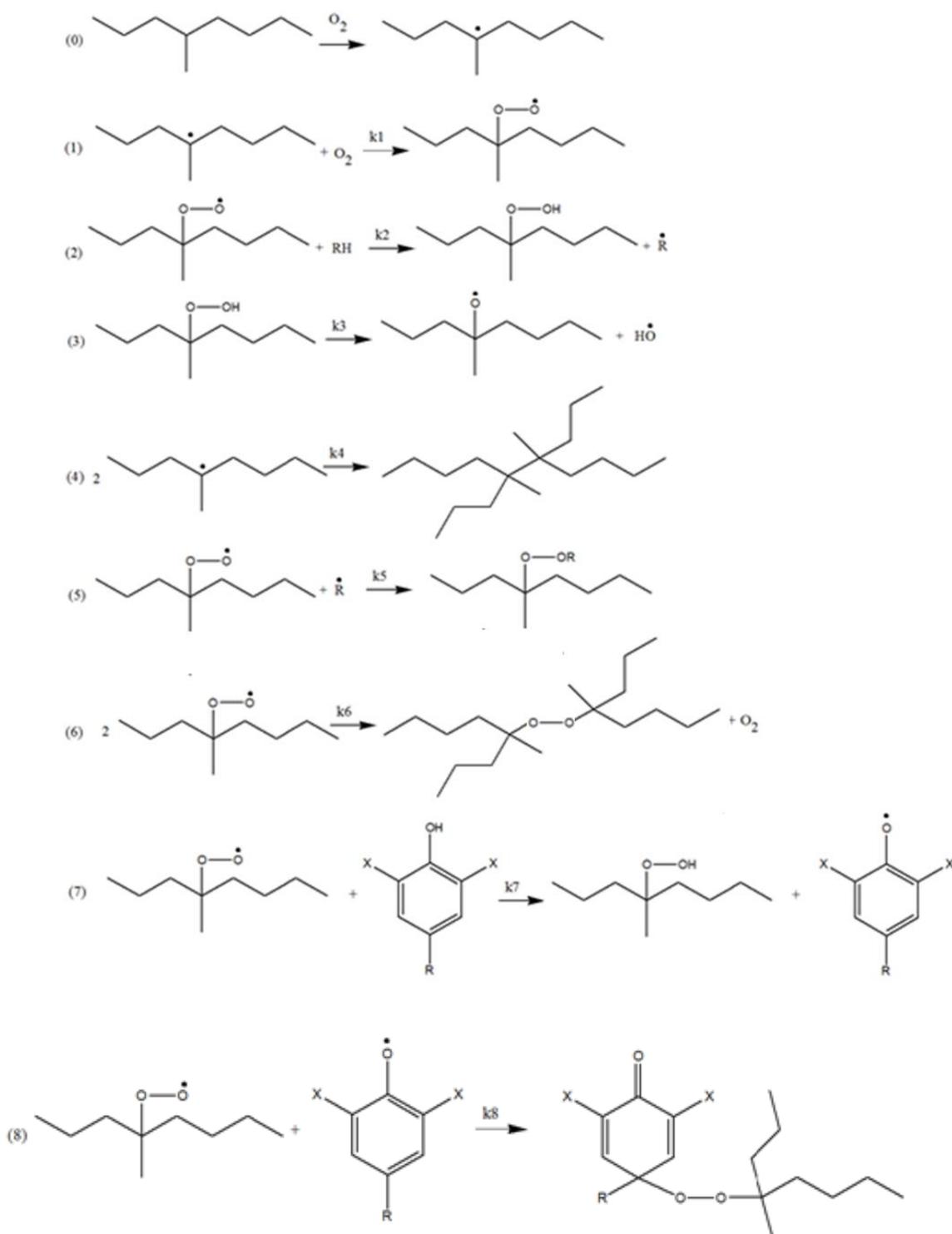


Рисунок 2.1 – Стадии процесса окисления:

0 – зарождение цепи; 1, 2 – продолжение развития цепи; 3 – вырождение разветвления; 4-6 – обрыв цепи; 7, 8 – реакции ингибирования окисления, где X – α -MeVn, *t*-Bu, Hx, 1,1-ди-MeHx, 1,1-диMeHр, циклоРе-1-енил и др. объемные R [90]

4. Антиоксиданты, дезактивирующие металлы: дифункциональные соединения, которые образуют хелаты с Me^+ с переменной валентностью (Cu(II/III), Co(II/III), Fe(II/III) и др.), которые катализируют разложения гидропероксидов.

5. Антиокислители комбинированного действия, содержащие несколько функциональных групп и структурных фрагментов, которые проявляют антиокислительные свойства по определенным механизмам. В данном случае большой интерес, по нашему мнению, в качестве таких антиоксидантов представляют S- и Se-содержащие пространственно-затрудненные фенолы.

2.2 Изучение механизма антиокислительного действия фенольных антиоксидантов

Антиокислители на основе затрудненного фенола способны проявлять АОА за счет присутствия гидроксогруппы, которая связана с ароматическим кольцом. Фенол, вступая во взаимодействие с пероксирадикалом, превращает его в пероксид и образует радикал феноксила, инактивируя его, что ведет к торможению цепного окисления (Схема 2.1):

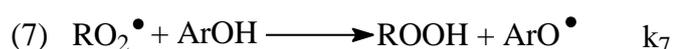
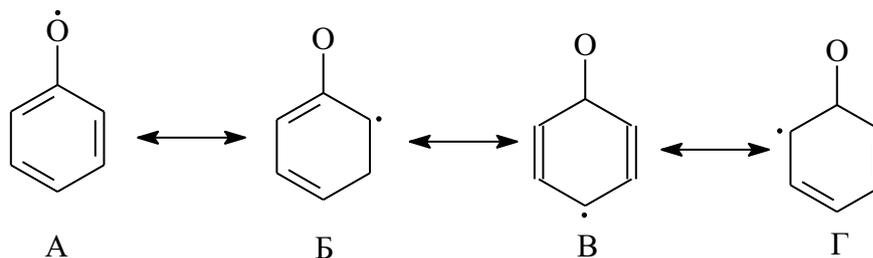


Схема 2.1

Образующийся в данной реакции феноксильный радикал ArO^\bullet гораздо менее активен, чем пероксирадикал ROO^\bullet и также он стабилизирован из-за стерических затруднений, которые создаются заместителями в *o*-положениях. Это ведет к падению скорости окисления. k_7 – константа скорости исследуемой реакции, являющейся важной характеристической величиной, показывает эффективность ингибитора.

Стабильность феноксильных радикалов объясняется кинетическими и термодинамическими факторами [91]. Так, термодинамическая устойчивость

радикалов связана с низким значением энергии образования этих радикалов за счет делокализации электронной плотности:



Плотность неспаренного электрона в 2,4,6-три-третбутилфеноксильном радикале смещается сильнее на ароматическое бензольное ядро, что согласуется с уменьшением энергии гомо-диссоциации O–H связи на 40 кДж/моль в сравнении с энергией фенола (370 кДж/моль) [86].

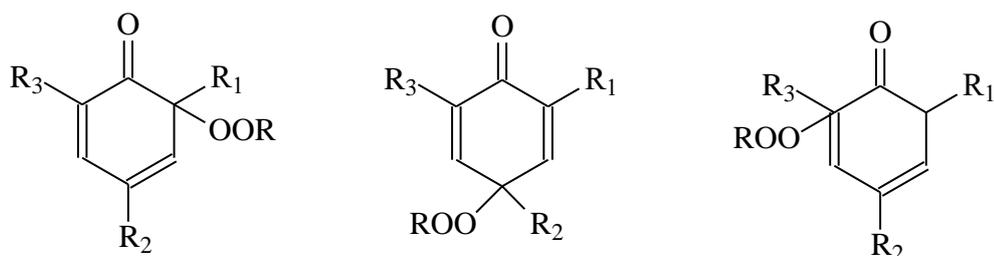
Кинетическая устойчивость $\text{ArO}\cdot$ объясняется стерическими факторами – экранированием реакционного центра заместителями в *o*-положениях. Данные радикалы могут существовать длительное время в конденсированных средах при больших стерических затруднениях. К примеру, таким радикалом является 2,4,6-тритретбутилфеноксил. Ввиду этого, с возрастанием объема заместителей в *o*-положении фенола, устойчивость образовавшегося феноксильного радикала повышается, и, как следствие, эти фенолы имеют большую антиоксидантную способность. Поэтому производные 2,6-третбутилфенолов получили большое, широкое применение в качестве антиокислителей в промышленности.

В дальнейшем полученные в реакции 7 $\text{ArO}\cdot$ могут превращаться по нескольким направлениям. Реакцией 8 представлен их главный путь гибели (Схема 2.2):

Схема 2.2



Присоединение радикала $\text{RO}_2\cdot$ может проходить по *o*- и *n*-положению фенола с последующим образованием хиноидных изомеров в соответствии с распределением электронной плотности в молекулах:



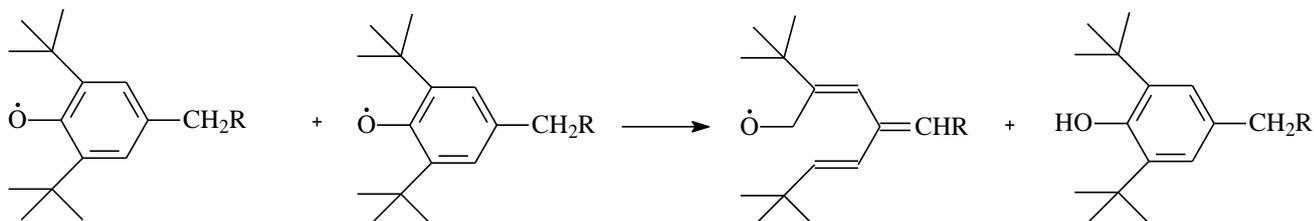
Реакция обрыва цепи может конкурировать с данной реакцией за счет взаимодействия между собой двух $\text{ArO}\cdot$ (Схема 2.3):

Схема 2.3



2,4,6-тризамещенные радикалы $\text{ArO}\cdot$ не образуют стабильные димеры. Присутствие в $\text{ArO}\cdot$ Alk-заместителей, содержащих атомы водорода в α -положении, приведет к протеканию реакции диспропорционирования (Схема 2.4):

Схема 2.4



Ввиду возможности протекания реакций 7-9, где происходит регенерация исходного PhOH , можно сказать, что помимо важной характеризующей величины k_7 , также характеристикой АОА является параметр коэффициента ингибирования (f). Данная величина характеризует среднее число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора. В работах [92-93] этот коэффициент принимает значения от одного до двух для синтезированных фенольных антиоксидантов и 3,5-4,5 – для природных токоферолов. Высокие показатели коэффициента ингибирования для токоферолов объясняются тем, что продукты их взаимодействия с пероксирадикалами имеют довольно высокое значение ингибирующей активности.

2.3 Взаимосвязь антиокислительной активности и строения замещенных фенолов

АОА пространственно замещенных фенолов в большей мере определяется их структурными особенностями. Это можно наблюдать, исходя из показателей периода индукции реакции окисления в зависимости от заместителей в фенолах в составе ингибитора [86] (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Показатели периодов индукции в процессе стабилизации 2,4,6-триалкилфенолами нефтепродуктов

<i>o</i> -зам-ли		<i>n</i> -зам-ли	$\tau_{\text{инд}}$
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_3$	1.00
$-\text{H}$	$-\text{H}$	$-\text{H}$	0.00
$-\text{H}$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	0.10
$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{H}$	0.14
$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	$-\text{CH}_3$	0.51
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{H}$	0.32
$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_3$	1.18
$-\text{CH}_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1.,70
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	1.25
$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	0.36 [94, 95]

По Таблице 2.1 видно, что АОА возрастает с увеличением числа и объема заместителей для мооядерных пространственно замещенных фенолов, учитывая, что замена *n*-Alk на *t*-Bu-группы приводит к ее дополнительному росту, но при последующем увеличении количества *t*-Bu групп АОА падает.

Также наблюдается зависимость активности пространственно замещенных фенолов по реакции 7 с прочностью их связи в гидроксигруппе. Ниже приведены значения энергии связи D_{OH} для замещенных фенолов в *o*-положении [86] (Таблица 2.2):

Таблица 2.2 – Зависимость активности замещенных фенолов с заместителями в *o*-положениях с прочностью связи в гидроксигруппе

<i>o</i> -Alk заместители	-H; -H	-CH ₃ ; -CH ₃	-H (-CH ₃); -C(CH ₃) ₃	-C(CH ₃) ₃ ; - C(CH ₃) ₃
D _{OH} , ккал/моль	88,3	85,1	83–84	82,1
<i>k</i> ₇ (60°C), отн. ед. м.	1	5–10	5–15	~ 1

Исходя из Таблицы 2.2 следует, что прочность связи в гидроксигруппе фенола уменьшается с увеличением объема заместителей в *o*-положении, и, как следствие, в такой же закономерности возрастает значение их АОА по реакции 7.

Причем структурные особенности заместителя в *n*-положении мало влияют на значение константы скорости *k*₇. Ввиду этого замещенные фенолы, которые отличны только наличием заместителя в *n*-положении, имеют близкие по значению константы скорости *k*₇ ~ (3 ± 1) * 10⁴ М⁻¹с⁻¹ (Таблица 2.3).

Также E_a реакции 8 близки к нулевому значению, поэтому показатели констант скорости *k*₈ для пространственно затрудненных фенолов также имеют близкие значения ~3-10⁸ М⁻¹с⁻¹ [86].

Таблица 2.3 – Константы скорости *k*₇ и *k*₉ для затрудненных 4-R-2,6-ди-трет-бутилфенолов [86, 87]

R	<i>k</i> ₇ , М ⁻¹ с ⁻¹	<i>k</i> ₉ , М ⁻¹ с ⁻¹
CH ₃	(2.8-3.7)*10 ⁴	8.7*10 ³
C ₂ H ₅	...	2.4*10 ³
CH(CH ₃) ₂	...	7.7
C(CH ₃) ₃	3.3*10 ⁴	< 10 ⁻⁵
(CH ₂) ₂ COOCH ₃	2.0*10 ⁴	7.4*10 ²

Ввиду вышеизложенного, важной характеристикой АОА для 4-производных 2,6-ди-*t*-Бу-фенолов является значение константы скорости реакции *k*₉. Данная реакция является главным путем гибели ArO• в случае отсутствия эффективного инициатора реакции окисления.

При возрастании объема заместителей в *n*-положениях и уменьшении количества атомов водорода в α -положении, вероятность протекания данной реакции понижается, что ведет к уменьшению значения константы k_9 . Поэтому предпочтительными заместителями моноядерных пространственно замещенных фенолов в *n*-положении являются Me и *n*-Alk радикалы.

2.4 Явление синергизма. S-содержащие производные синергисты фенольных антиоксидантов

Если в систему помимо фенольных вводить и вторичные S-содержащие антиоксиданты, то эффективность ингибирования окислительных процессов увеличится многократно. В качестве S-содержащих антиоксидантов могут выступать органические сульфиды, дисульфиды и др. [82]. Причем, при отсутствии первичных антиоксидантов, вторичные практически не замедляют процессы окисления, но в смеси с PhOH их антиокислительные эффекты значительно превышают ингибирующие способности каждого из структурных компонентов, взятых в отдельности. Данный эффект называется явлением синергизма, а вторичные антиоксиданты – синергистами.

Количественно синергетический эффект можно охарактеризовать следующей величиной (2.1):

$$\Delta\tau_{\text{син}} = \tau_{1,2} - (\tau_1 + \tau_2) \quad (2.1)$$

где τ_1 и τ_2 – периоды индукции отдельно взятых ингибиторов;

$\tau_{1,2}$ – период индукции двух ингибиторов в присутствии обоих.

Сегодня изучено и известно значительное число синергистов процессов окисления, которые относятся к различным классам органических соединений. Ввиду этого невозможно установить единый механизм их действия. Торможение окислительных реакций происходит с помощью трех путей: синергисты-гидропероксиды разрушают вещества, разветвляющие цепь; синергисты ликвидируют R; синергисты значительно снижают скорость инициирования цепи.

Исходя из вышеизложенного, выделяют 5 групп смесей синергирующих соединений [96]:

1. Первый ингибитор вступает во взаимодействие с $ROO\bullet$, а второй - с Alk-радикалами $R\bullet$. В эту группу входят синергисты – нитроксильные R и хиноны.

2. Первый ингибитор вступает во взаимодействие с R, второй – с ROOH, разрушая их. Сюда входят соединения-синергисты, содержащие атомы серы и фосфора.

3. Первый компонент смеси вступает во взаимодействие с ROOH и R, а второй – снижает скорость инициирования. Сюда входят УФ-адсорбенты и инактиваторы металлов.

4. Оба ингибитора вступают во взаимодействие с $ROO\bullet$. В данную группу смесей можно отнести ароматические амины и PhOH.

5. Первый компонент является ингибитором, который разрушает ROOH или связывающим R, второе – не относится к ингибиторам окисления. К данной группе можно отнести органические и неорганические кислоты.

Ингибиторы можно разделить на три типа, исходя из механизма синергического действия: физический, химический и кинетический [96].

Благодаря химическому взаимодействию ингибиторов или продуктов их взаимодействия возникает химическая синергия. Данное явление присуще 1, 4 и 5 группам. Эффективность смеси может возрастать по нескольким причинам:

1. Процесс восстановления первого антиоксиданта из его R с помощью второго ингибитора [97, 98], с помощью инертного вещества [100] или с помощью продукта его собственного превращения [99].

2. Восстановление лиганда в хелате, его окисленной формы [101].

3. Получение комплексов или активных антиоксидантов из исходных ингибиторов [102, 103].

4. Восстановление $In\bullet$ до исходного InH или связывание его в неактивный продукт, что ведет к подавлению побочных реакций с его участием [104].

Для групп 3 и 5 возможен физический синергизм. Благодаря физическим факторам или физическому взаимодействию между компонентами возможно

синергетическое действие. В данном случае один из ингибиторов в слоях, защищенных УФ-абсорбером, диффундирует в зону фотохимической реакции [105]. Также усиление ингибирующего действия может произойти при добавлении второго компонента смеси, что ведет к возрастанию растворимости первого [106].

Эффект кинетического синергизма не связан с взаимодействием между ингибиторами. Синергический эффект возникает за счет совокупности стадий, которые определяются каждым ингибитором по отдельности. Она является результатом сложной схемы процесса и возможна для тех смесей, компоненты которой вступают в действие на различных стадиях и процессах окисления (гр. 2, 3) и не характерна для смесей и их компонентов, проявляющих ингибирующую активность схожим образом (гр. 1, 4), а также невозможна для смеси, в которой АОА проявляет всего лишь один компонент (группа 5).

Максимальный синергетический эффект [82, 107, 108] достигается в смеси ингибиторов, где один из компонентов разрушает ROOH, а другой – прерывает цепь окисления путем дезактивации R. Синергический эффект возникает из-за того, что помимо ингибирующего действия каждого из компонентов в отдельности, каждый из них снижает расходование второго. Например, когда один из ингибиторов разрушает ROOH, тем самым способствует меньшему образованию R, значит, медленнее расходуется второй ингибитор. И наоборот, когда второй ингибитор дезактивирует R, прерывая цепь окисления, уменьшает количество образующихся гидропероксидов, тем самым предохраняя первый ингибитор.

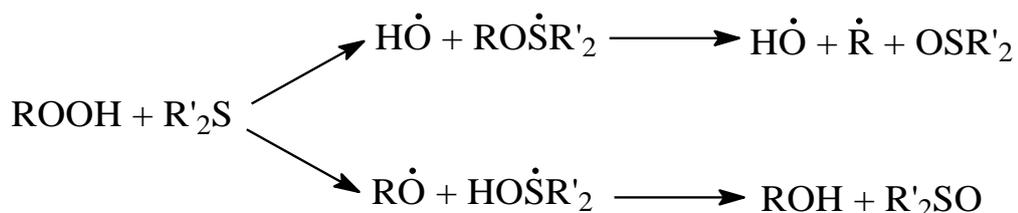
Органические вещества, в состав которых входит сера (тиолы, сульфиды, дисульфиды и др.) относятся к синтетическим разрушителям ROOH. Данные соединения применяют как синергисты ингибирования окисления в фармакологической и полимерной промышленности [79, 80]. Их природными аналогами считаются цистеин, цистин, метионин, липоевая кислота, которые относятся к ключевым веществам в системе защиты живого организма [109]. Сульфиды разрушают ROOH и превращаясь в сульфоны и сульфоксиды [110].

Механизм взаимодействия сульфидов с ROOH не установлен однозначно, несмотря на то что изучению именно этой реакции посвящено огромное

количество работ. Она может идти по разным механизмам, исходя из современных представлений: радикальный, молекулярный или ионный.

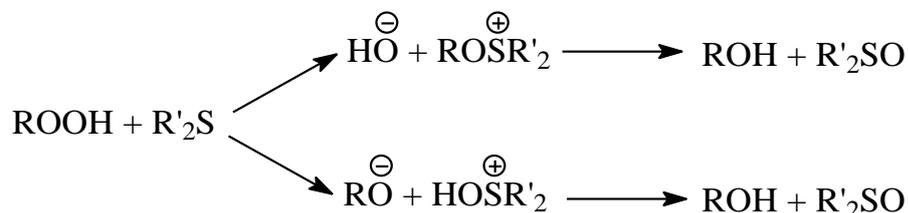
Нижеприведенная схема показывает протекание реакции по радикальному механизму, где сначала происходит гомолитический распад связи O–O в ROOH, а потом образуются R и молекулярные продукты (Схема 2.5):

Схема 2.5



По ионному механизму связь O–O разрывается с образованием электрофильных и нуклеофильных частиц, а затем образуются молекулярные продукты [111] (Схема 2.6):

Схема 2.6



В работах [80, 81, 112, 113] показано, что ингибирующий эффект S-содержащих соединений можно увеличить с помощью их предварительного окисления ROOH. Например, при окислении диэтил, этилбензил и дибензил дисульфидов *t*-BuOOH образуются продукты, во много раз активнее связывающие ROO•, чем исходные ингибиторы и приближаются по своей АОА к антиоксидантам фенольного типа [114], ввиду того, что они способны каталитически разрушать ROOH. Например, 10³-10⁴ молекул гидропероксида ROOH могут быть разрушены одной молекулой дисульфида.

В работе [115] изучены продукты реакции взаимодействия дибензилдисульфида с *t*-Bu-гидропероксидом и показано, что решающее значение

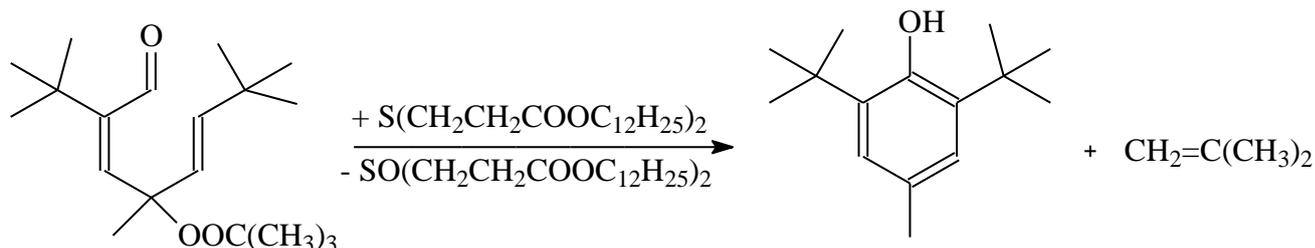
в автокаталитическом характере этой реакции играет промежуточный продукт $\text{PhCH}_2\text{SOSCH}_2\text{Ph}$ – дибензилсульфинат. В последующем, окисляясь гидропероксидом, он образует кислоты. Эта реакция катализируется добавками трихлоруксусной кислоты.

Показано, что *o*-гидроксibenзилсульфиды [116, 117] и полифенолсульфиды [116] являются достаточно эффективными ингибиторами окисления за счет катализа разложения ROOH . Проходя 10^2 - 10^3 циклов, они многократно участвуют в разложении гидропероксидов.

В работе [118] исследована зависимость скорости окисления S-содержащих соединений от их структурных особенностей. Установлено, что при окислении надуксусной кислотой сульфидов AlkSPh и AlkSCH_2Ph (где $\text{Alk} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, i\text{-Bu}, t\text{-Bu}$), стерические эффекты заместителей имеют более значительный вклад, чем электронные. Поэтому *t*-Bu группа уменьшает скорость окисления сульфида. Также для дифенилсульфида показано, что π -электронная система ароматического кольца делокализует электроны серы за счет сопряжения, тем самым делая их менее доступными для окисления. Ввиду этого скорость окисления сульфида будет ниже, чем у диалкилсульфидов.

Также по И. Фойгту [79] можно сделать вывод о возможности регенерации фенольных антиоксидантов S-содержащими синергистами. При этом их явление синергизма проявляется не только за счет взаимодействия с ROOH , но и за счет восстановления исходной формы фенольного ингибитора их хиноидной формы. Установлено, что соответствующий фенол будет получен из 2,6-ди-*t*-Bu-4-метил-4-*t*-Bu-пероксициклогексадиенон в инертной среде при 150°C под действием дилауриптиодипропионата. Выход реакции составляет 41% (Схема 2.7):

Схема 2.7



2.5 S-содержащие производные пространственно затрудненных фенольных соединений

S-содержащие замещенные фенольные антиоксиданты представляют большой интерес в сфере науки и промышленности, т.к. обладают высокой АОА, т.к. они имеют двойственную природу, и, как следствие, бифункциональный механизм ингибирования окисления. Также данные антиокислительные эффекты этих групп усиливаются их синергетическим эффектом. Для исследования АОА таких соединений важно понимать их способность вступать в реакции окисления.

2.5.1 Явление внутреннего синергизма. Изменения, происходящие в фенольных соединениях, в процессе окисления

Довольно широкое применение ввиду изученности получили производные 2,6-ди-*t*-Bu-фенола, содержащие бензильные радикалы, в качестве антиоксидантов в промышленности.

Ссылаясь на [119], с помощью ИК-спектроскопии изучали изменения, происходившие в ионоле и его производных в процессе окисления. В результате изучены были: 1 - тиол, 2 – сульфид (ТБ-3), 3 – дисульфид (Рисунок 2.2):

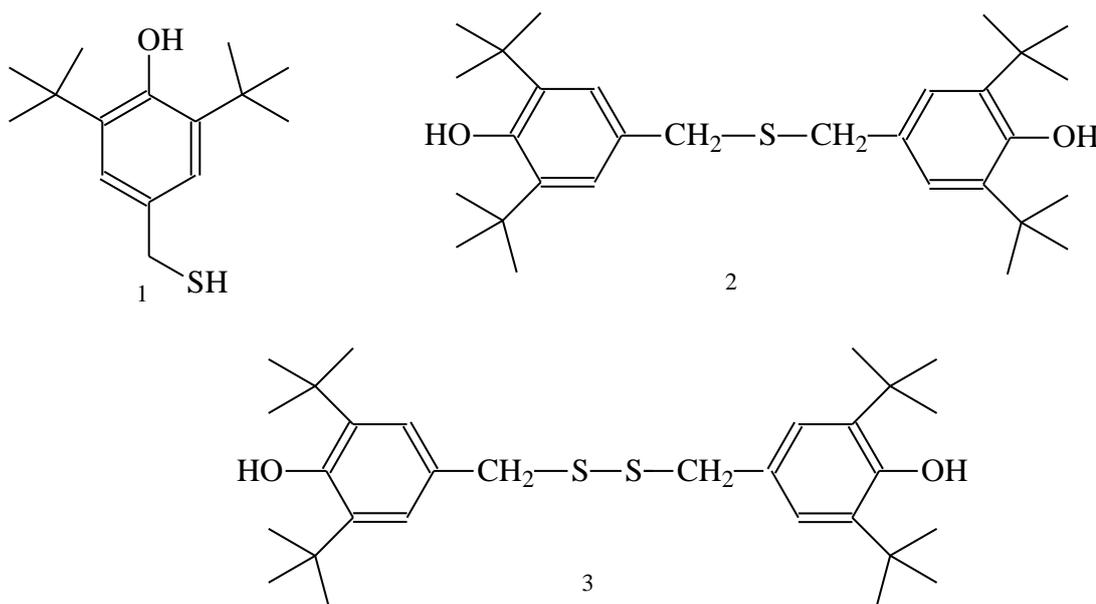


Рисунок 2.2 – Структуры 1 - тиола, 2 – сульфида (ТБ-3), 3 – дисульфида

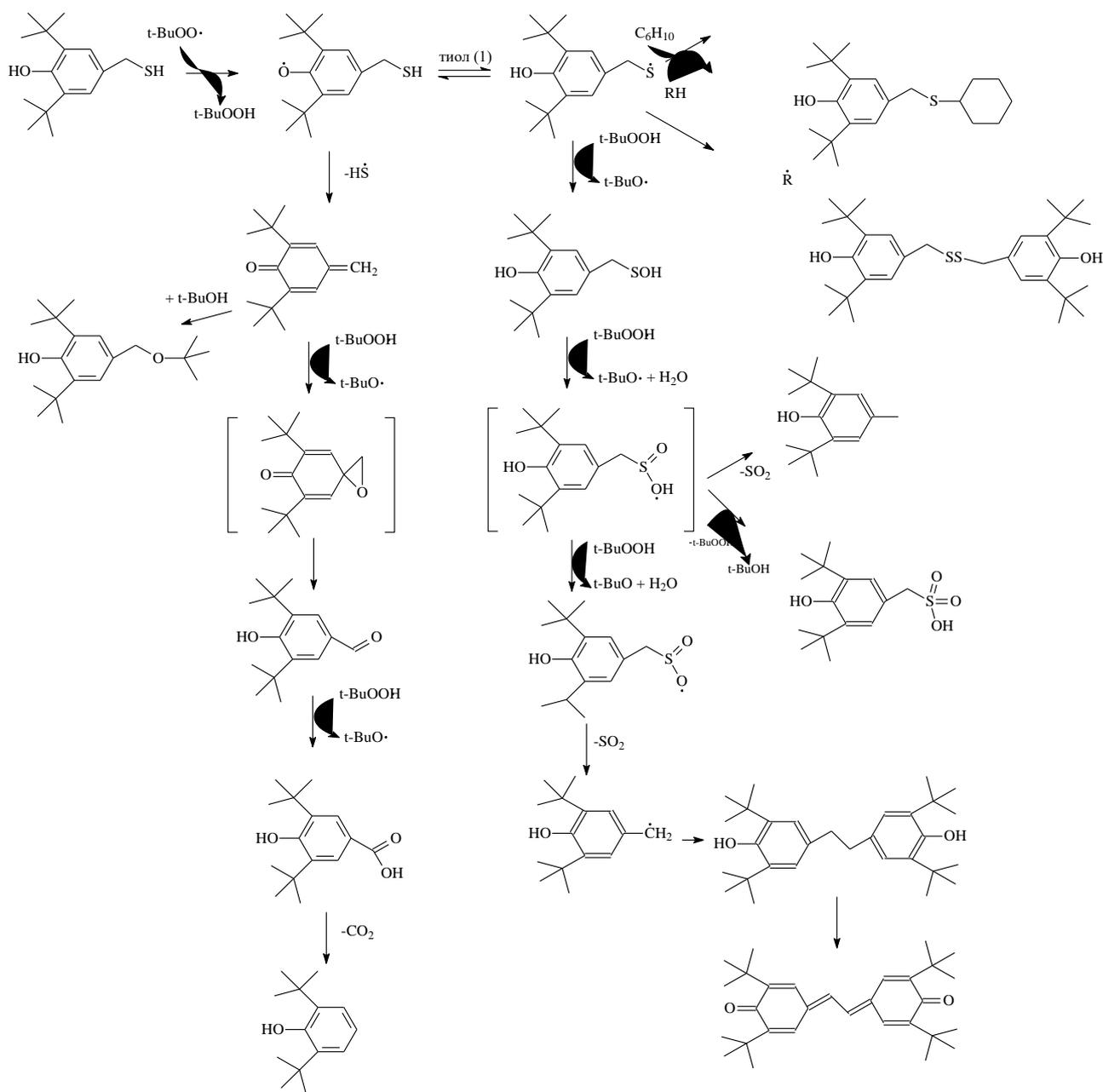
В течение 2,5 ч. запаянные ампулы с кислородом нагревали до температуры 200°C. Происходило окисление исследуемых соединений, причем, для соединения **1** появились полосы поглощения SO₂-группы (1140-1160, 1310 см⁻¹) и исчезли полосы поглощения группы SH (2580 см⁻¹). Для вещества **2** зафиксировано появление сульфокислоты и сульфона (1200, 1030 см⁻¹), а окисление дисульфида **3** зафиксировано не было.

На выше представленной схеме представлены превращения соединения **1** в продукты, зафиксированные методом хромато-масспектрометрии. Ученые изучали окисление соединения **1** под воздействием *t*-BuOOH при 70-110°C в циклогексене [120]. Показано, что на ранних стадиях в избытке тиола **1** преимущественно протекают реакции присоединения соединения **1** к циклогексену по свободнорадикальному механизму, а в избытке *t*-BuOOH – преобладает реакция получения метиленхинона.

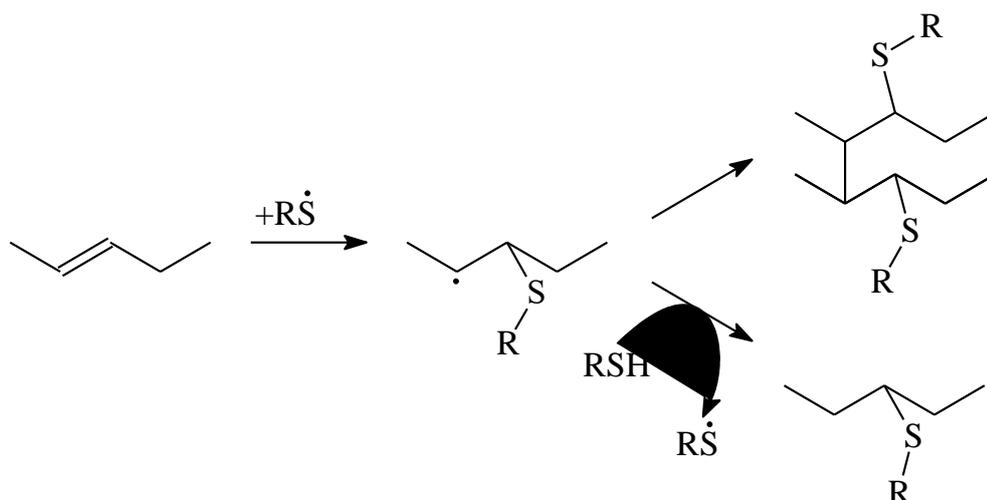
Эти превращения отражают антиокислительные свойства соединения **1**:

- 1) дезактивирует и свободные радикалы и гидропероксиды, проявляется его бифункциональность;
- 2) превращается на ранних стадиях в другие соединения фенольного строения, также проявляющие антиокислительные свойства;
- 3) может связываться химически с субстратами окисления непредельного строения.

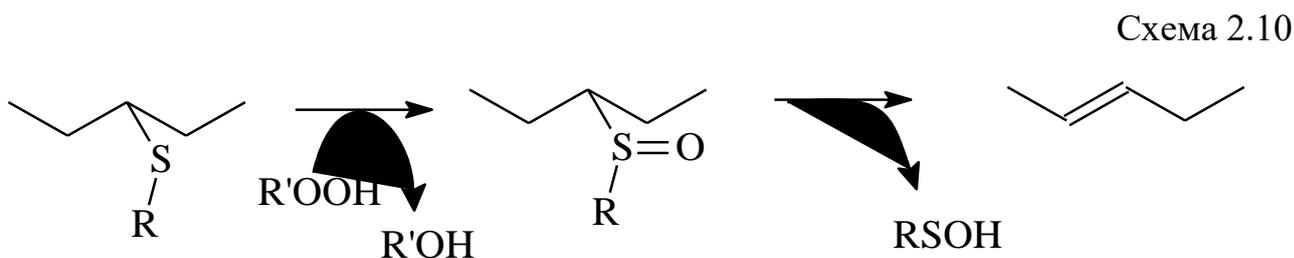
В работах [121] установлено, что большую АОА имеют полиядерные фенолы по сравнению с моноядерными. Это зависит от большой M_r и меньшей летучести полиядерных фенолов. Из полимеров, подвергающихся процессам промышленной высокотемпературной обработки, быстро улетучиваются летучие компоненты. Например, достаточно быстро улетучивается тиол **1** с молекулярной массой 252,4 г/моль, а более тяжелый антиоксидант Irganox 1076 с молекулярной массой 530,9 г/моль и сшитый с полимером тиол **1** – не улетучиваются и проявляют свою АОА (Схема 2.8).



Соединение **1** возможно пришить к цепи полимера различными способами: с использованием пероксидного инициатора, механохимически или высокотемпературным нагреванием [122-124]. Процесс присоединения протекает по следующей схеме, где участвует Me-радикал [123] (Схема 2.9):



Сульфидный фрагмент аддукта окисляясь, превращается в сульфоксид, распадающийся в свою очередь с выделением сульфеновой кислоты (Схема 2.10):

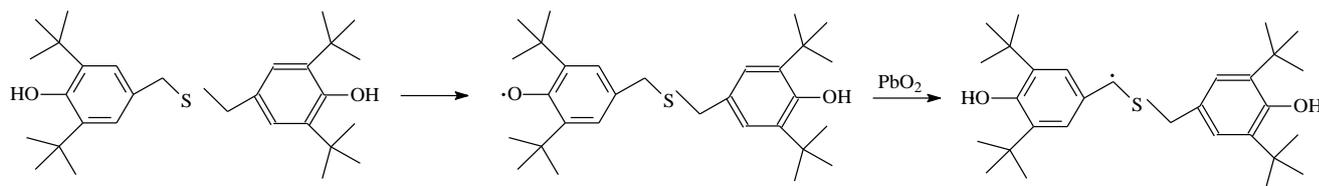


где R = 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзил

В [125] показано, что вещества **1** и **2** возможно применять в качестве присадок к реактивным топливам, потому что они повышают окислительную устойчивость данных топлив, а также снижают коррозию меди, смолообразование и осадкообразование.

В [126] методом электронно-протонного резонанса показано, что при окислении соединения **2** PbO_2 в C_6H_6 образуются феноксильные радикалы, в дальнейшем изомеризующиеся, посредством внутримолекулярного переноса водорода от CH_2 -группы к атому кислорода (Схема 2.11):

Схема 2.11



В работе [127] показано образование анион-радикала из вещества **2**. Молекулярным кислородом проводили окисление сульфида **2** в щелочном растворе ацетона. Наблюдали при этом появление розовой окраски и возникновение спектра ЭПР триплетного строения. Полученный анион-радикал скорее всего вступает в реакцию диспропорционирования (Схема 2.12):

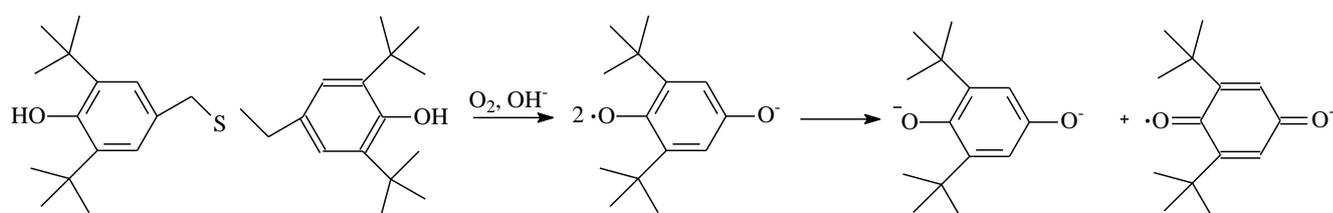


Схема 2.12

Бензильная структура соединения **2** обуславливает малую стабильность полученного сульфоксида, поэтому окисление соединения **2** сопровождается разрушением структуры $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$ [128] (Схема 2.13):

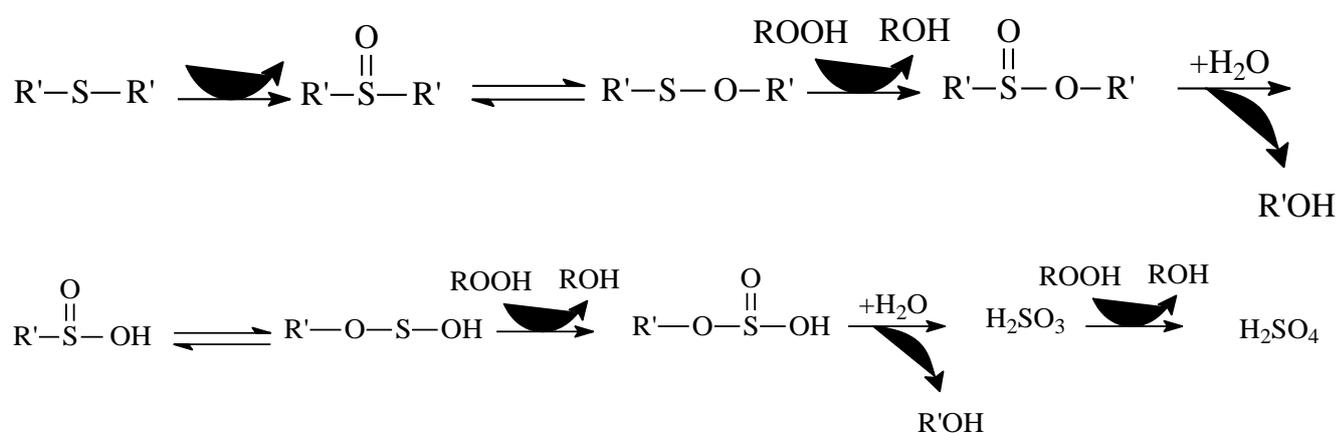
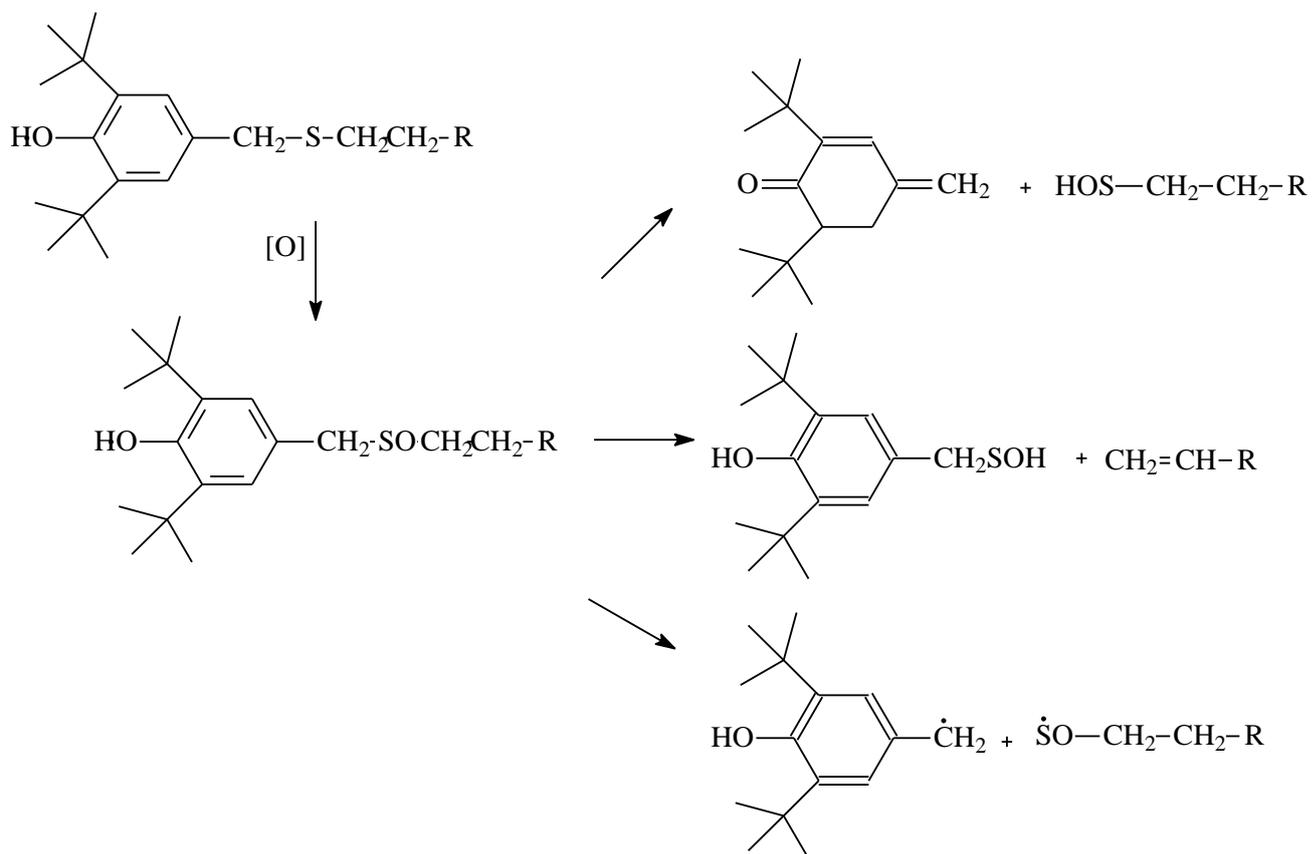


Схема 2.13

Из выше представленной цепи реакций видно, что каждая молекула соединения **2** разрушает 4 молекулы ROOH.

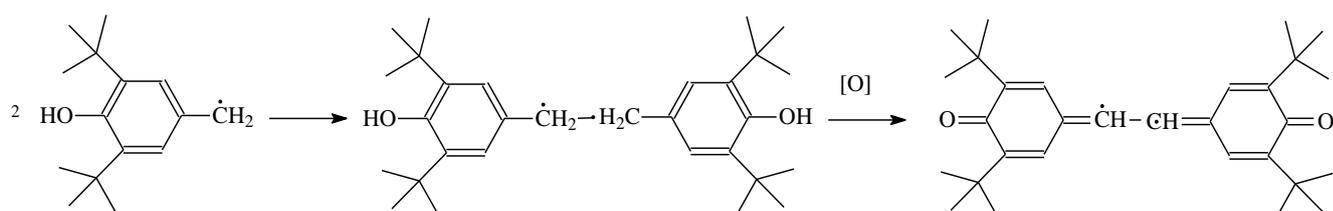
Сульфоксиды, образованные при окислении несимметричных алкилгидроксибензилсульфидов, способны к разложению по нескольким направлениям [128] (Схема 2.14):

Схема 2.14



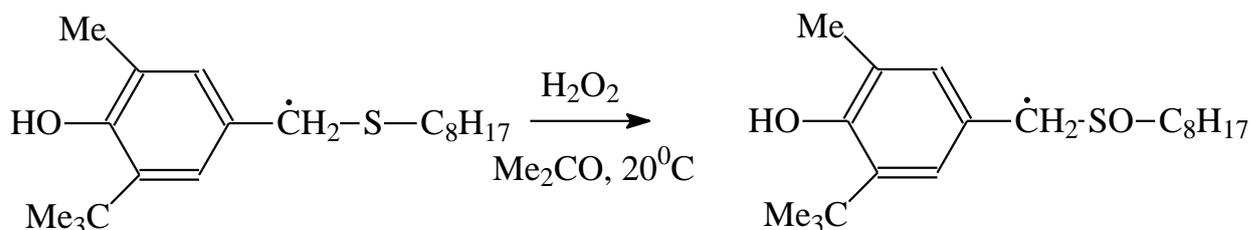
Ученые считают, что наиболее вероятно протекание радикального процесса. Это объясняет возможность образования такого продукта как стильбехинон (Схема 2.15):

Схема 2.15



Соответствующие сульфоксиды, помимо изучаемых тиолов и сульфидов, тоже могут применяться как ингибиторы окислительных процессов. Данные сульфоксиды могут быть получены взаимодействием соответствующих сульфидов с молекулой H_2O_2 [129] (Схема 2.16):

Схема 2.16



Исследование АОА S-содержащих замещенных фенолов неоднократно подтверждало высокую эффективность их применения как ингибиторов окислительных процессов и данное явление связано с их бифункциональностью. Авторами в [130] исследована способность ингибировать окисление изотактических полипропиленов *o*- и *n*-гидроксibenзилтиопроизводными и их аналогами. При этом наибольшую эффективность продемонстрировали сульфид и дисульфид **2** и **3**, соответственно (Таблица 2.4).

Таблица 2.4 – Ингибирование процесса окисления полипропилена (180°C , $[\text{ArOH}] = 50$ ммоль/кг) фенолами

АОк	$\Delta\tau$, отн.ед.	АОк	$\Delta\tau$, отн.ед.	АОк	$\Delta\tau$, отн.ед.
RMe(ионол)	1.00	$(\text{RCH}_2)_3\text{N}$	1.18	R^1H	0.84
RCH_2OH	0.65	RCH_2SH (I)	1.81	R^1OH	1.82
RCH_2OMe	0.75	RCH_2SMe	1.64	R^1OMe	0.25
RCH_2NH_2	1.58	$\text{RCH}_2\text{SCH}_2\text{R}$ (ТБ-3)	2.97	R^1OR^1	0.45
RCH_2NHMe	1.07	$\text{RCH}_2\text{SSCH}_2\text{R}$	2.88	R^1NMe_2	0.04
RCH_2NMe_2	0.55	RCHO	0.25	R^1SMe	1.06
$(\text{RCH}_2)_2\text{NMe}$	1.11	RCN	0.24	R^1SR^1	0.88

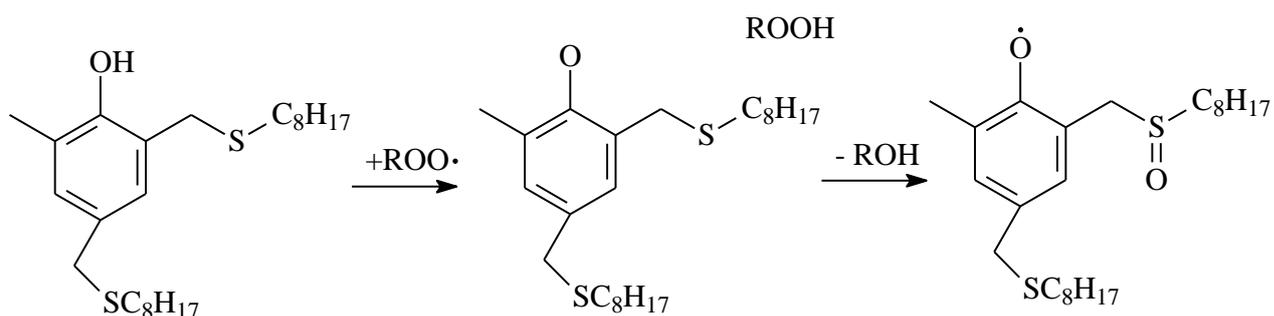
где R = 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил;

R^1 = 5-метил-3-трет-бутил-2-гидроксибензил

Из Таблицы 2.4 следует, что вещества **2** и **3** обходят и смеси из фенольных антиоксидантов и S-содержащих синергетиков, взятых в виде композиций отдельных веществ, по ингибирующей способности [131, 132]. Таким образом, в веществах, наподобие **2** и **3**, возникает внутримолекулярный синергизм между сульфидными и фенольными функциональными группами.

В работах [131, 132] трактуется, что явление внутреннего синергизма, к примеру, в молекуле Irganox 1520 – 2-метил-4,6-диоктилтиометилфенола проявляется за счет близкого расположения сульфидной и фенольной групп. В этом случае ROOH, который был образован при взаимодействии фенольной группы с ROO•, моментально связывается и разрушается сульфидной группой, находящейся рядом. Ввиду этого, данная «тандемная реакция» исключает возможность последующего распада ROOH на радикальные фрагменты (Схема 2.17):

Схема 2.17



Исследованный механизм, описанный выше, в сравнении с механизмом, осуществляющимся в композиционных смесях, следует, что образовавшийся ROOH в смеси должен мигрировать через весь объем субстрата к S-содержащему синергисту, что значительно увеличивает шансы распада гидропероксида на радикальные фрагменты, а значит, и разветвления окислительной цепи.

Также высокая эффективность S-содержащих пространственно замещенных фенолов в сравнении с композиционными смесями фенольных антиоксидантов и S-содержащих синергистов может быть связана и с другими причинами. Исходя из выше рассмотренного, одна молекула соединения **2** может инактивировать 4 ROOH, в то время как диалкилсульфиды, используемые как синергетики, способны

инактивировать только 2 ROOH, образуя последовательно сульфоксиды и сульфоны [110].

2.5.2 Синтез и применение замещенных фенолов

Наибольшее распространение среди синтезированных S-содержащих пространственно замещенных фенолов получили вещества бензильного типа, имеющие $-\text{CH}_2-$ группу между ароматическим кольцом и атомом серы. Данные методы синтеза изучены наиболее полно.

Незначительно окрашивающими стабилизаторами СМ, бензинов и полимеров [131-140] являются сульфиды и бисульфиды PhOH, пространственно затрудненные *o*-Alk-фрагментами, например, соединение 2.

Для стабилизации пищевых масел применяют октадецил[2-(3,5-диалкил-4-гидроксибензил)тио] ввиду их нетоксичности [141].

Применяют сульфиды пространственно замещенных фенолов как в качестве самостоятельных антиоксидантов, так и в составе стабилизирующих композиций. Композиционные смеси производных силана с соединением 2 применяют как стабилизаторы резин [142], а с AlkSnS – как стабилизаторы горючих УВ и СМ [143]. Алкилтиадиазолы с композиционными смесями применяются как стабилизаторы ММ [144]. Исходя из [145] установлено, что сильно выраженный синергический эффект проявляется при стабилизации композициями соединения 2 полибутадиена с дифениламином или неозоном.

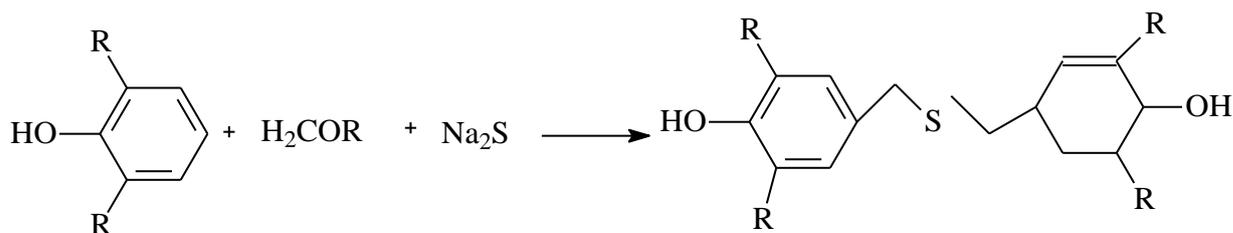
Гидроксибензилсульфиды, используемые в качестве промышленных стабилизаторов имеют ряд недостатков, наряду с не очень большой термостабильностью, они в процессе окисления образуют продукты, изменяющие естественную окраску материалов.

Исследуемые вещества, несмотря на ряд недостатков, довольно широко распространены, т.к. могут быть получены из доступного и дешевого сырья: формальдегида и 2,6-ди-*t*-Bu-фенола и формальдегида [88]. Так, в

промышленности сульфид **2** получают путем проведения реакции конденсации 2,6-ди-*t*-Bu-фенола, формальдегида и Na₂S.

В результате конденсации замещенных фенолов с H₂CO и Na₂S • 9H₂O возможно получение бис-(4-гидроксибензил)-сульфидов, где в качестве среды используют CH₃OH [146] (Схема 2.18):

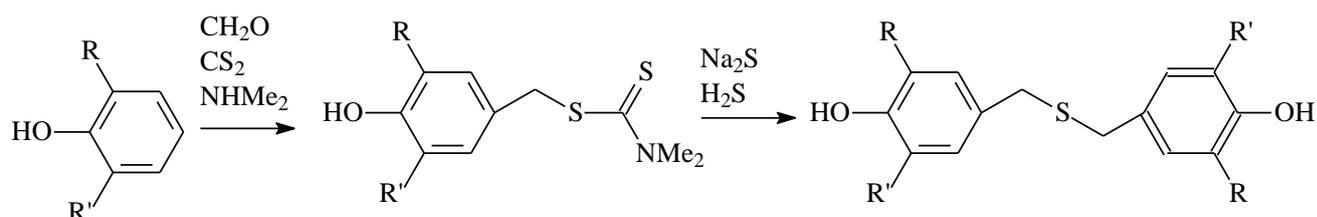
Схема 2.18



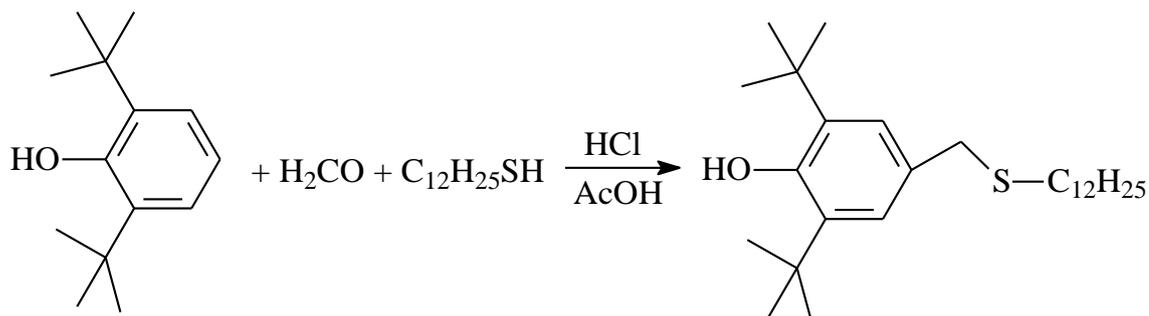
где R = Me, *t*-Bu, *cyclo*-C₆H₁₁, *cyclo*-C₅H₉

В [147] показан в две стадии метод получения ди(гидроксибензил)сульфидов из *o*-диалкилфенолов. На первой стадии идет реакция конденсации формальдегида, фенолов, CS₂ и NHMe₂. Далее синтезированные дитиокарбаматы вступают во взаимодействие с Na₂S. Данные стадии протекают с выходами 76-98% на каждой из них (Схема 2.19):

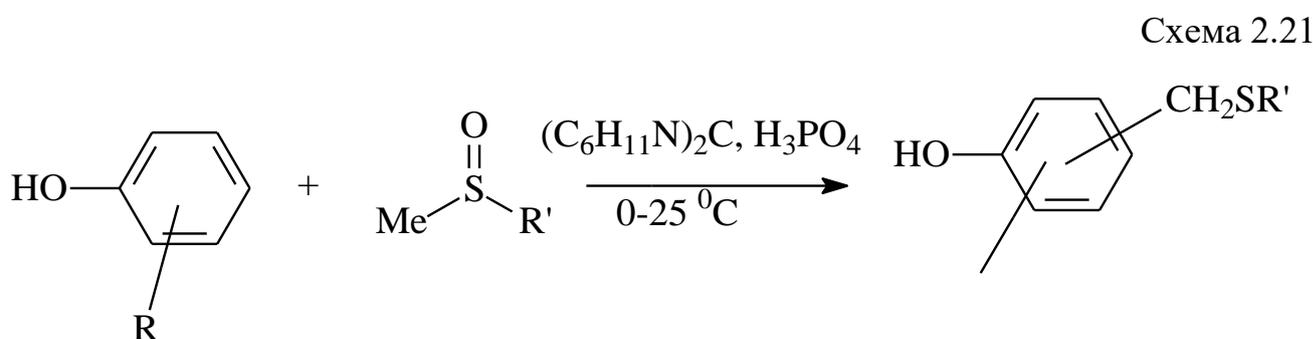
Схема 2.19



Для синтеза с высокими выходами несимметричных сульфидов применяют реакцию конденсации формальдегида с тиолами и алкилфенолами [148] (Схема 2.20):

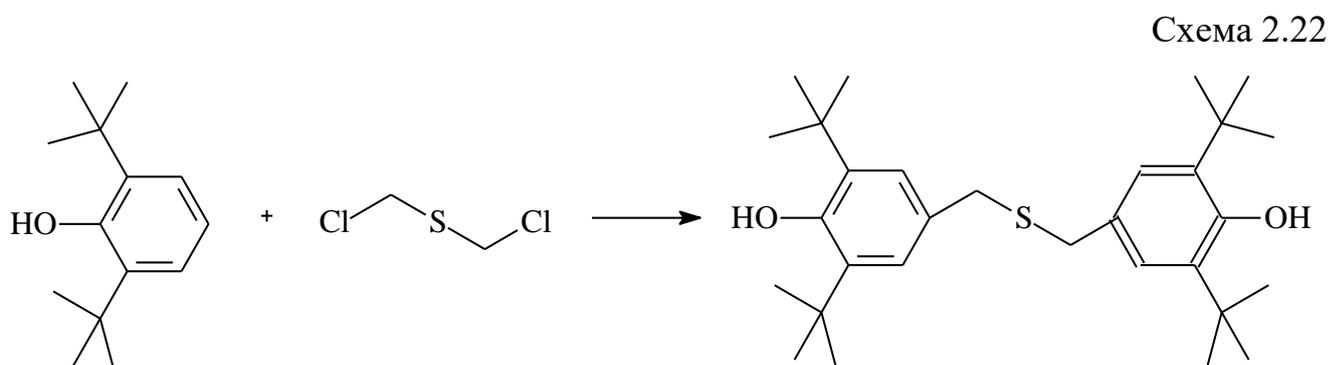


Несимметричные сульфиды возможно синтезировать путем взаимодействия замещенных фенолов с сульфоксидами, где в качестве катализатора реакции выступает фосфорная кислота и дициклогексилкарбодиимид [149] (Схема 2.21):



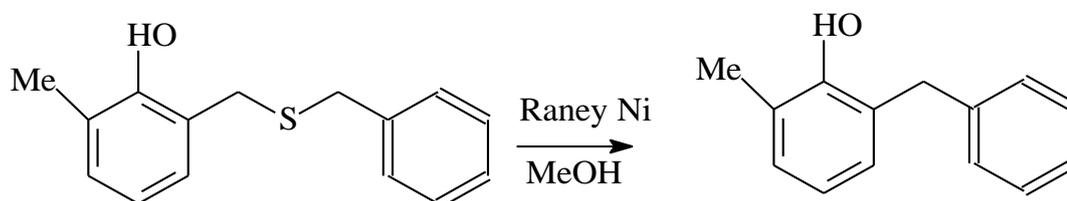
где $\text{R} = \text{NO}_2$ или Me , $\text{R}' = \text{Me}$, $t\text{-Bu}$ или CH_2Ph

Также существуют и другие способы получения замещенных гидроксibenзилсульфидов из фенолов. Например, соединение **2** возможно получить алкилированием 2,6-ди-третбутилфенола ди(хлорметил)сульфидом (Схема 2.22):



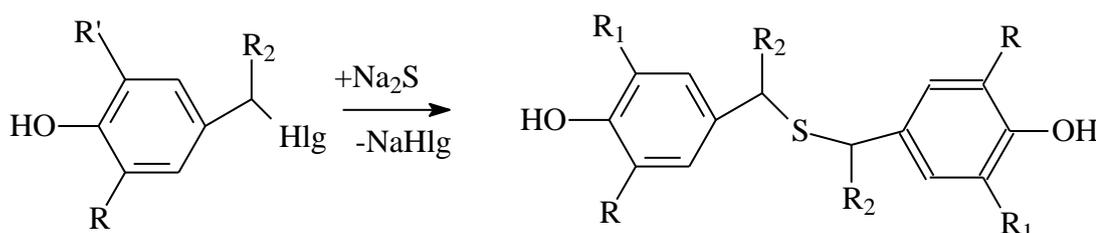
Из молекулы тиометиленовый фрагмент можно элиминировать в среде метанола кипячением бензилсульфидов на никеле Ренея [150] (Схема 2.23):

Схема 2.23



Симметричные сульфиды возможно синтезировать путем замещения галогена из 3,5-диалкил-4-гидроксibenзилгалогенидов на разные фрагменты, содержащие серу [151, 152] (Схема 2.24):

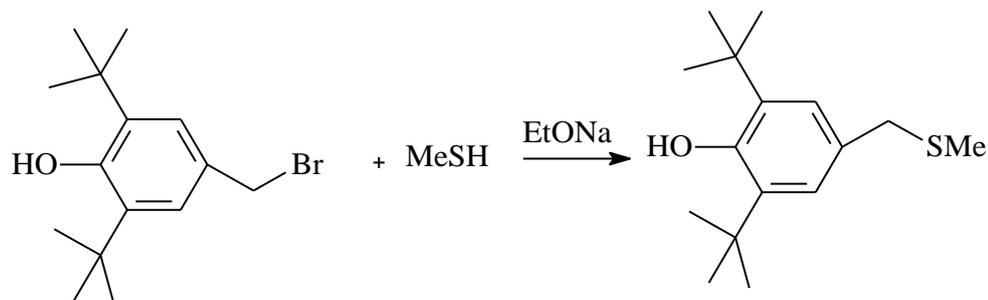
Схема 2.24



где R = Alk (C₁₋₁₂), R₁ = *s*-Alk, *t*-Alk; R₂ = H, Alk (C₁₋₁₂), *cyclo*-Alk (C₆₋₁₂)

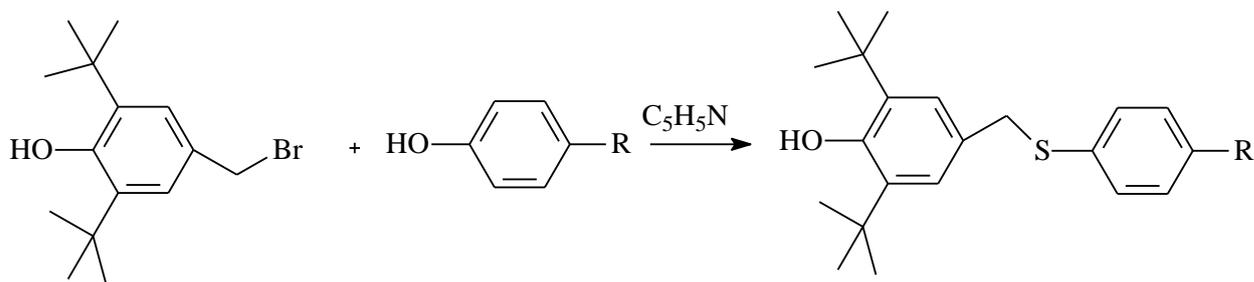
Еще один из способов синтеза несимметричных сульфидов – это реакция алкантиолов с 3,5-диалкил-4-гидрокси-бензилгалогенидами [153, 154] (Схема 2.25):

Схема 2.25



и похожая реакция тиофенолов с 3,5-диалкил-4-гидрокси-бензилгалогенидами [155] (Схема 2.26):

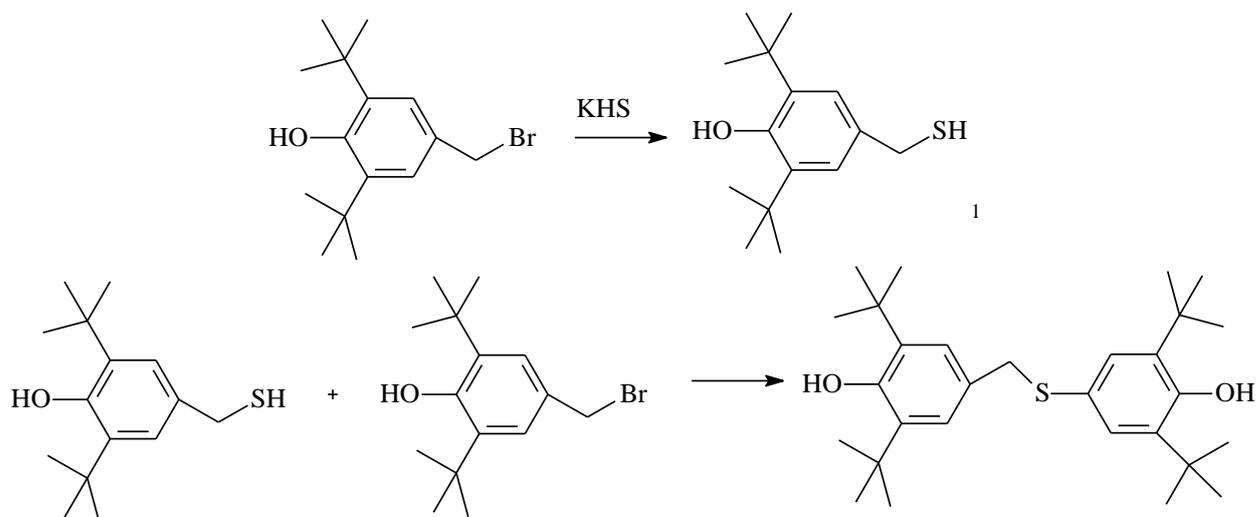
Схема 2.26



где R = H, Me, Et, *i*-Pr или *t*-Bu

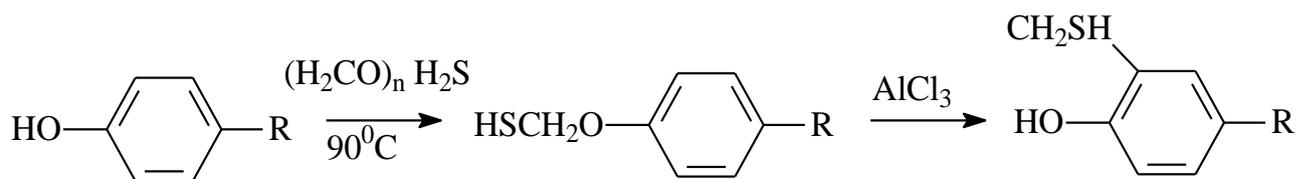
В [156] приведен синтез соединения **1**, где в среде этанола в качестве реагентов используют соответствующий бензилбромид и гидросульфид калия. Выход данной реакции составил 30% ввиду протекания побочной реакции (Схема 2.27):

Схема 2.27



В работе [157] предложен метод синтеза *o*-меркаптобензилфенолов. Суть метода состоит в осуществлении реакции конденсации параформальдегида и H₂S с 4-алкилфенолами с последующей перегруппировкой (подобной перегруппировке Фриса) синтезированных соединений под действием кислоты Льюиса AlCl₃ (Схема 2.28):

Схема 2.28

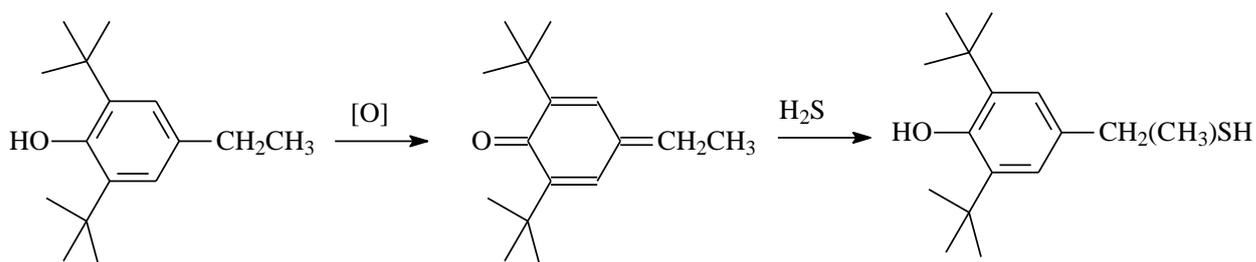


где R = *i*-Pr, *s*-Bu, *t*-Bu, *s*-C₅H₁₁, *s*-C₆H₁₃, *s*-C₇H₁₅, *s*-C₁₈H₃₇

В [158] соединение **1** возможно получить с помощью тиомочевины, где на первой стадии при взаимодействии 3,5-ди-*t*-бутил-4-гидроксibenзилхлорида и тиомочевины в эквимольных количествах получают соль изотиурония, а далее полученную соль подвергают процессу окисления хлором с последующим получением сульфонилхлорида. Сульфонилхлорид восстанавливают цинком в кислой среде H₂SO₄ с образованием конечного продукта тиола. Далее из соединения **1** при взаимодействии его с исходным бензилхлоридом в среде пиридина может быть синтезирован сульфид **2**. Такие же реакции проводят и с бензилбромидом [159].

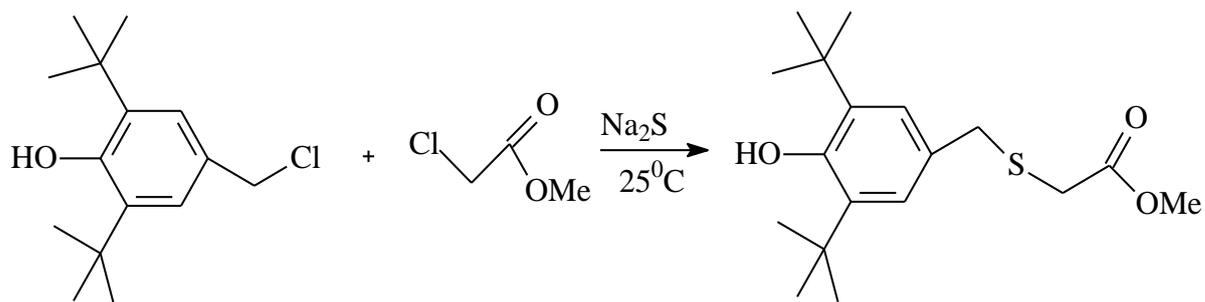
Также из 4-алкил-2,6-ди-*t*-Bu-фенолов возможно получить гидроксиарилметантиолы. Для проведения данного процесса фенолы окисляются до метилехинонов K₄[Fe(CN)₆] или PbO₂, а далее к ним присоединяют H₂S в присутствии триэтиламина [160] (Схема 2.29):

Схема 2.29



В водно-спиртовом растворе при воздействии Na₂S • 9 H₂O на эквимольные количества сложных эфиров хлоруксусной кислоты и 3,5-ди-*t*-Бу-4-гидроксибензилхлоридов возможно получение сульфидов. Выход реакции составляет 40-60% [161] (Схема 2.30):

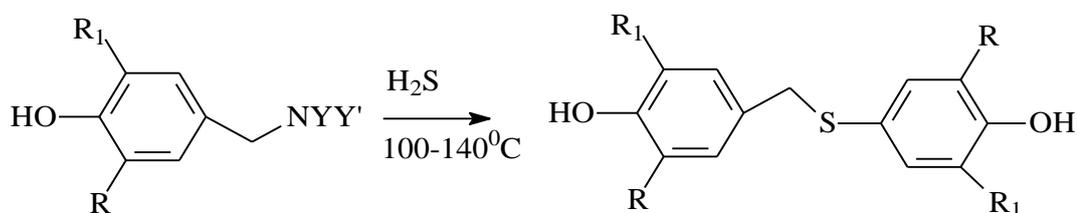
Схема 2.30



В результате реакции взаимодействия алкантиолов с *p*-гидроксибензиловыми спиртами могут быть синтезированы 4-алкилтиометилфенолы с хорошим выходом. В качестве катализаторов данной реакции могут выступать комплексные соединения церия или сульфокислоты, например, $p\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ [162].

Гидроксибензилсульфиды с выходом продукта 88-93% могут быть синтезированы из оснований Манниха. К примеру, при взаимодействии гидроксибензиламина с сероводородом в спиртовой среде при повышенном давлении [163] (Схема 2.31):

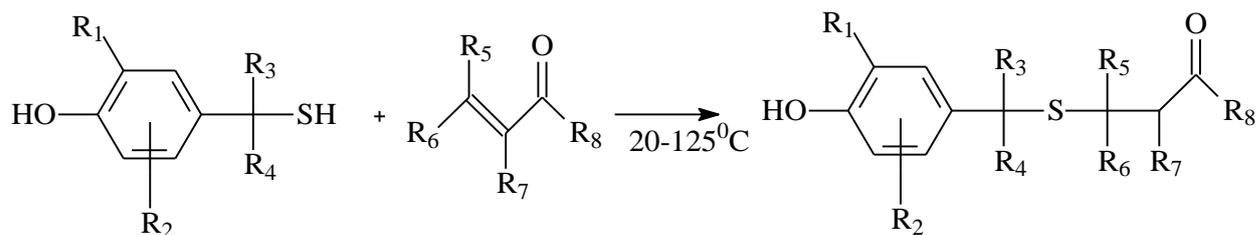
Схема 2.31



где $R, R_1 = \text{Alk} (\text{C}_{1-6}), \text{PhCH}_2, \text{Ph}, \text{PhC}_2\text{H}_4, \text{cyclo-Alk} (\text{C}_{5-6})$; $\text{NYY}' = \text{морфолил}, \text{пиперидил}, \text{пирролидил}$; $Y, Y' = \text{Alk} (\text{C}_{1-4})$.

В [164] синтезированы 4-гидроксибензилтиоальдегиды и кетоны реакцией конденсацией гидроксиарилметантиолов и α, β -непредельных карбонильных веществ. Реакция проводится в щелочной среде и катализируется триэтиламиноом (Схема 2.32):

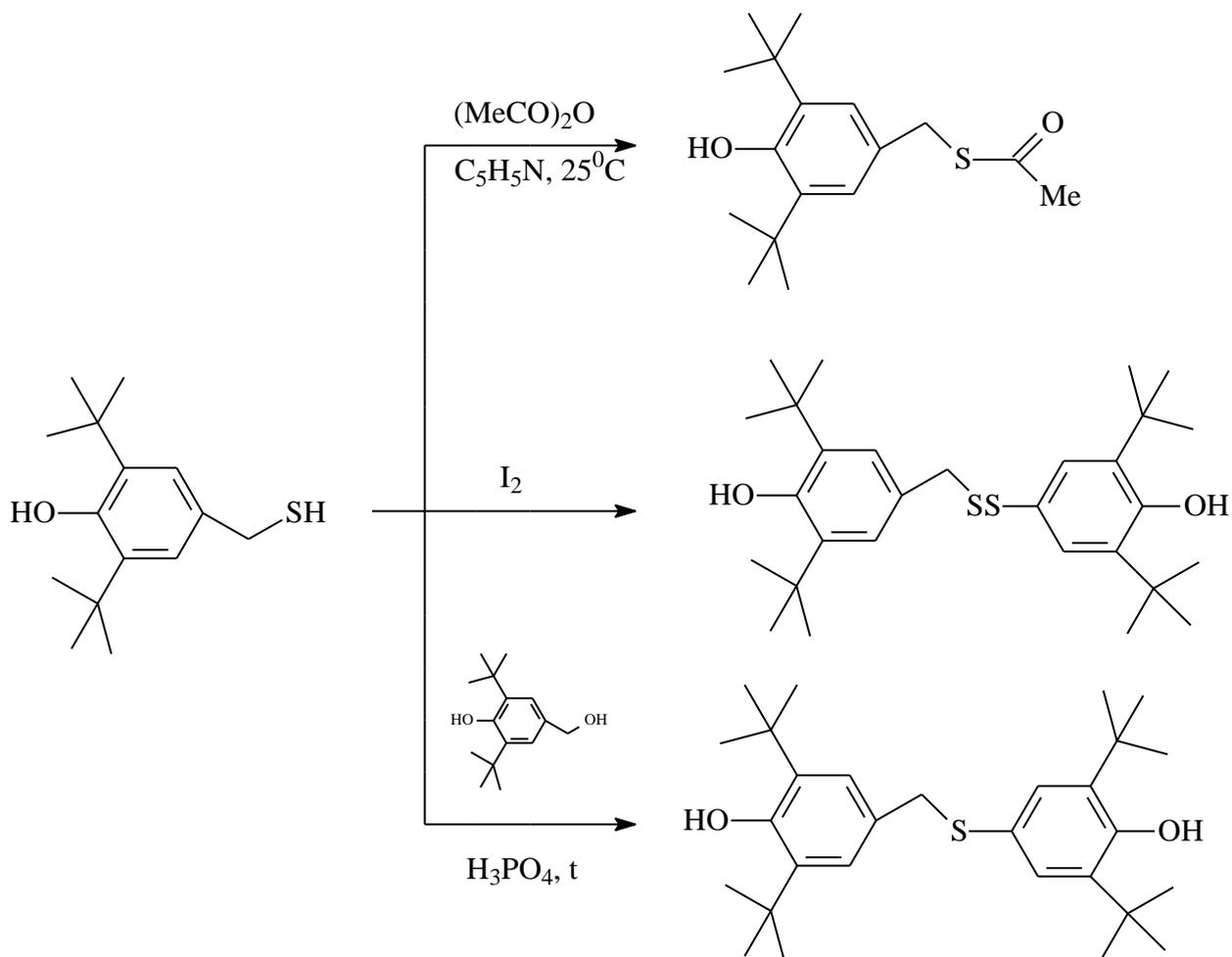
Схема 2.32



где $R_1-R_8 = \text{H, Alk (C}_{1-12}\text{), Ph, ArAlk}$

Способы получения *S*-содержащих веществ из соединения **1** показаны в работе [150] (Схема 2.33):

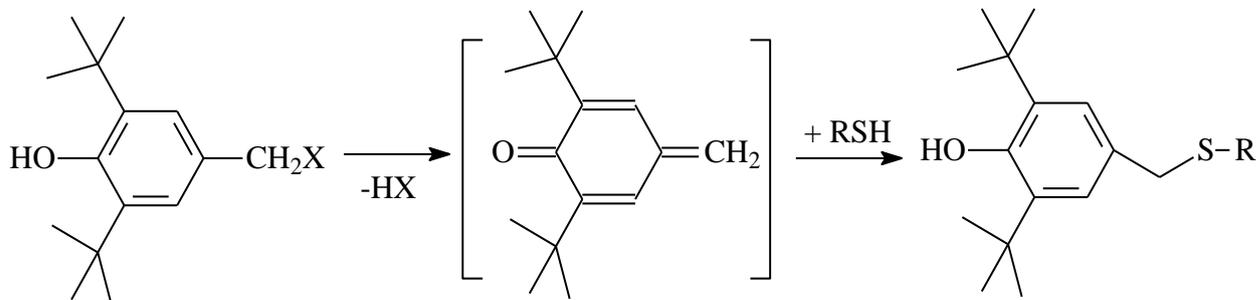
Схема 2.33



Несимметричные сульфиды из тиолов можно получить из оснований Манниха, вводя сульфидный фрагмент либо в *o*- либо в *n*-положения [165-168].

При взаимодействии этих веществ с S-содержащими соединениями как гидроксibenзиламины, так и гидроксibenзилбромиды, происходит получение метиленихинона в качестве интермедиата. Катализатором данной реакции являются основные агенты [167, 169] (Схема 2.34):

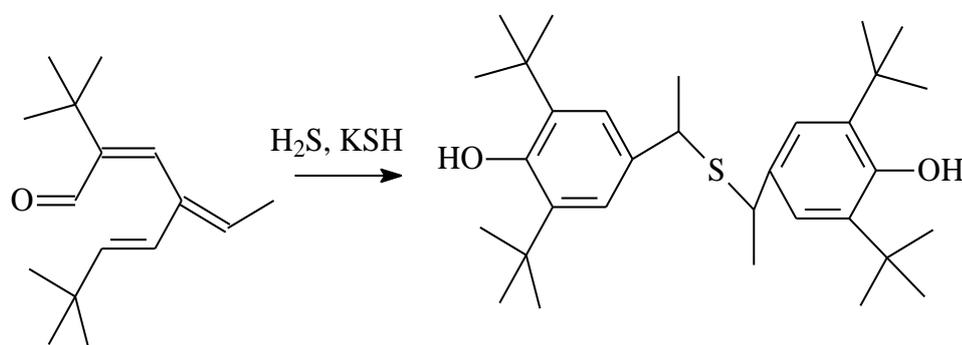
Схема 2.34



где X = Br, N(CH₃)₂

Примером данной реакции может служить процесс взаимодействия 3,5-ди-*t*-Bu-4-гидроксibenзилбромида с гидросульфидом или сульфидом калия. Как показано в [160], метилметиленихинон взаимодействует с H₂S только в присутствии Et₃N. При этом происходит получение соответствующего тиола с образованием тиола. В случае, если обработать данный хинон спиртовым раствором гидросульфида калия насыщенным H₂S, то возможно получить симметричный сульфид [169] (Схема 2.35):

Схема 2.35



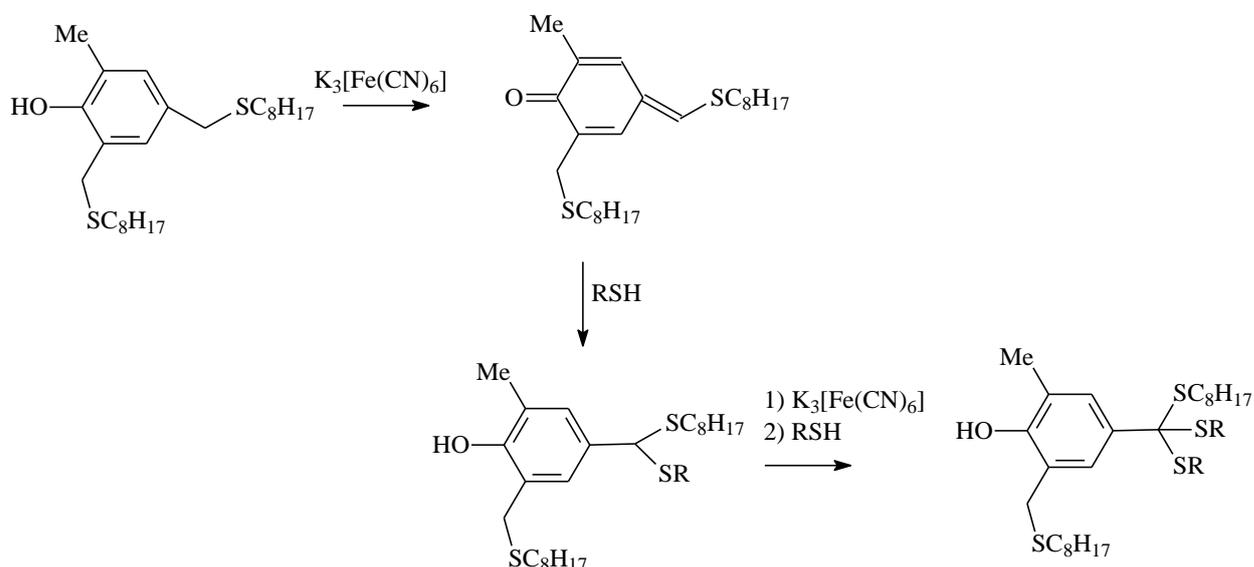
Показано, что S-содержащие фенолы, где атом серы удален от бензольного ядра более чем на один атом углерода, имеют большую эффективность, нежели бензильные вещества. Также они не окрашивают промышленные материалы [170]. Несмотря на это, эти соединения в качестве ингибиторов окисления в

промышленности не применяют, т.к. способы их синтеза более сложные, чем бензильных производных.

Ввиду этого подобные вещества патентуются со ссылкой на область использования, но способ получения их не упоминается. Таким образом, запатентовано вещество бис-[3-(3,5-ди-*t*-Bu-4-гидроксифенил)этил]сульфид [138] для использования в качестве стабилизатора полиизоцианатов, и бис-[6-(2-гидроксифенил)гексил]сульфид и бис-[6-(3,5-ди-*t*-Bu-4-гидроксифенил)гексил]сульфид для использования в качестве ингибиторов старения жидких масел без указания их способов получения.

В работе [171] исследованы реакции алкилтиометилхинонов. Проведено с помощью $K_3[Fe(CN)_6]$ региоселективное окисление алкилтиометилфенола **3**. Образуется *p*-метилхинон, который способен присоединять алкантиолы с дитиоацеталем **4** в качестве продукта реакции. По такому же пути возможен синтез тритиозамещенных соединений (Схема 2.36):

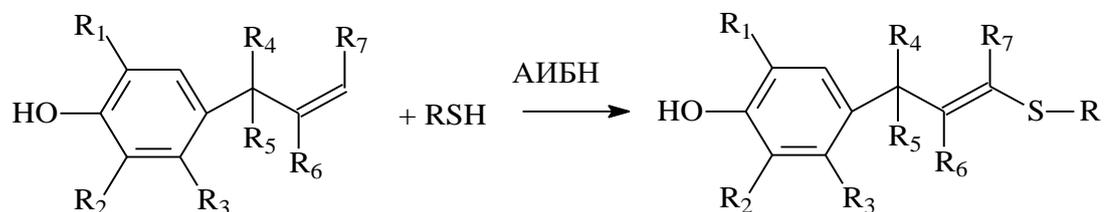
Схема 2.36



Также известен способ получения по свободнорадикальному механизму несимметричных алкил-2-(гидроксиарил)этилсульфидов. Эта реакция идет против пр. Марковникова. Она основана на реакции присоединения тиолов к винилзамещенным фенолам [172, 173]. Продуктами реакции взаимодействия H_2S с

n-аллилфенолами являются 3-(4-гидроксиарил)пропантиолы-1 по радикальному механизму [171], а несимметричные сульфиды **5** как результат взаимодействия H₂S с алкантиолами – [174, 175] (Схема 2.37):

Схема 2.37

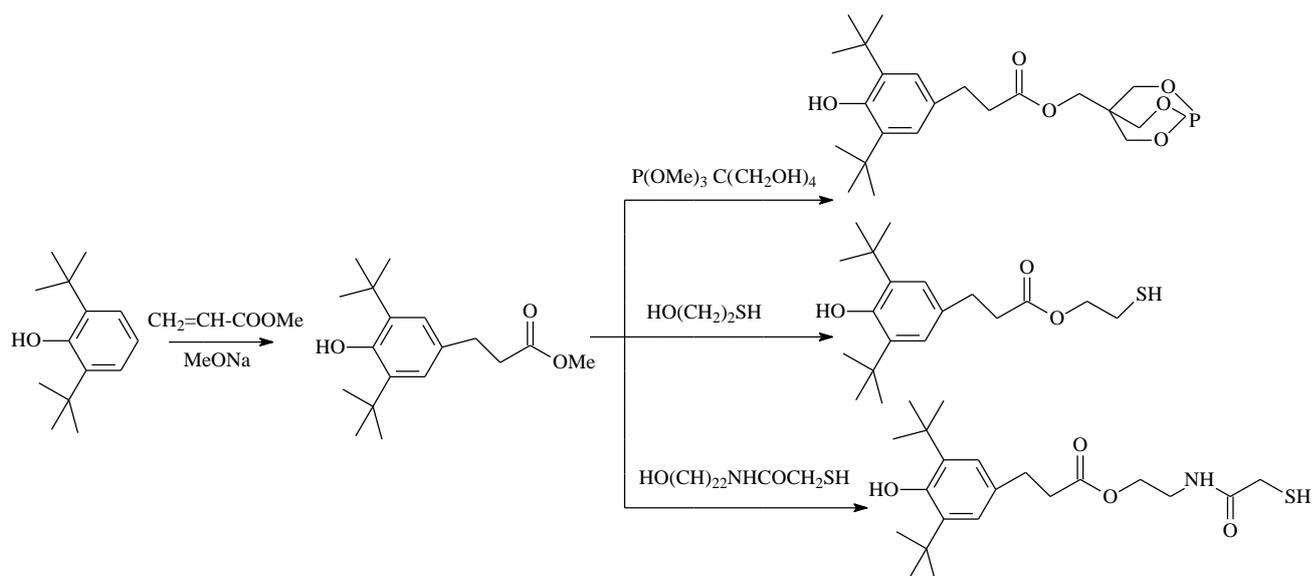


где R₁, R₂ = Me или *t*-Bu; R₃, R₄, R₅, R₇ = H или Me; R₆ = H, Me или Et; R = C₈H₁₇, C₁₂H₂₅, C₁₈H₃₇, CH₂COOC₁₈H₃₇, CH₂COOMe, (CH₂)₂OH, CH₂COOH, (CH₂)₃SH, Вп.

Исследуемую реакцию проводят при температуре 50-160°C. Инициатором радикальной реакции выступает наряду с азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН) либо бутилпероксида, либо пероксид бензоила. Для инициации этой реакции возможно использование УФ-облучения. Синтезируемые сульфиды, а также сульфоксиды с соответствующими сульфонами используют для того защиты органических материалов от окислительной и термоокислительной деструкции [176].

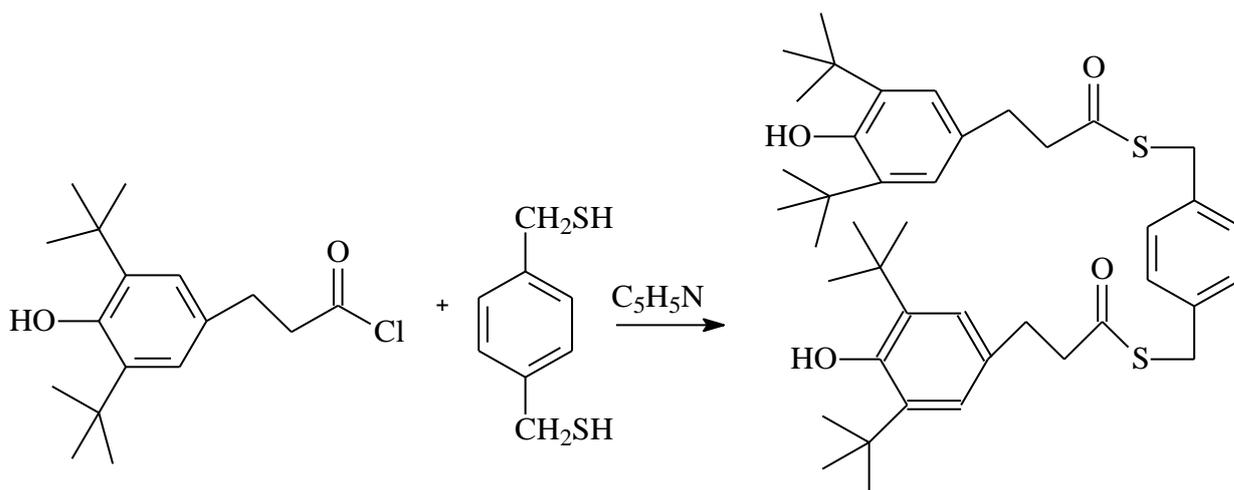
Метил-3-(3,5-дитретбутил-4-гидроксифенил)пропионат возможно получить путем проведения реакции алкилирования 2,6-ди-*t*-Бу-фенола метилакрилатом. Данная реакция идет в присутствии оснований, например, (CH₃)₃СОК или CH₃ОНa [181, 182]. Полученное соединение (метилокс, фенозан-1) возможно использовать для получения стабилизаторов разного рода [170, 174, 177-179] (Схема 2.38):

Схема 2.38

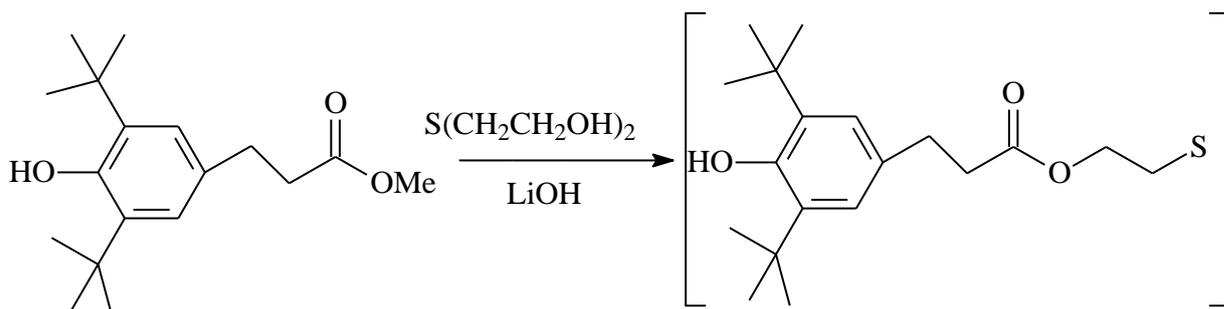


Синтез тиоэфира возможен по [180] путем проведения реакции взаимодействия 2,6-ди-*t*-Bu-4-пропионилхлоридфенола с 1,4-димеркаптометилбензолом. Синтезированный тиоэфир возможно использовать в качестве стабилизатора для полипропилена, полистирола и СМ [180] (Схема 2.39):

Схема 2.39

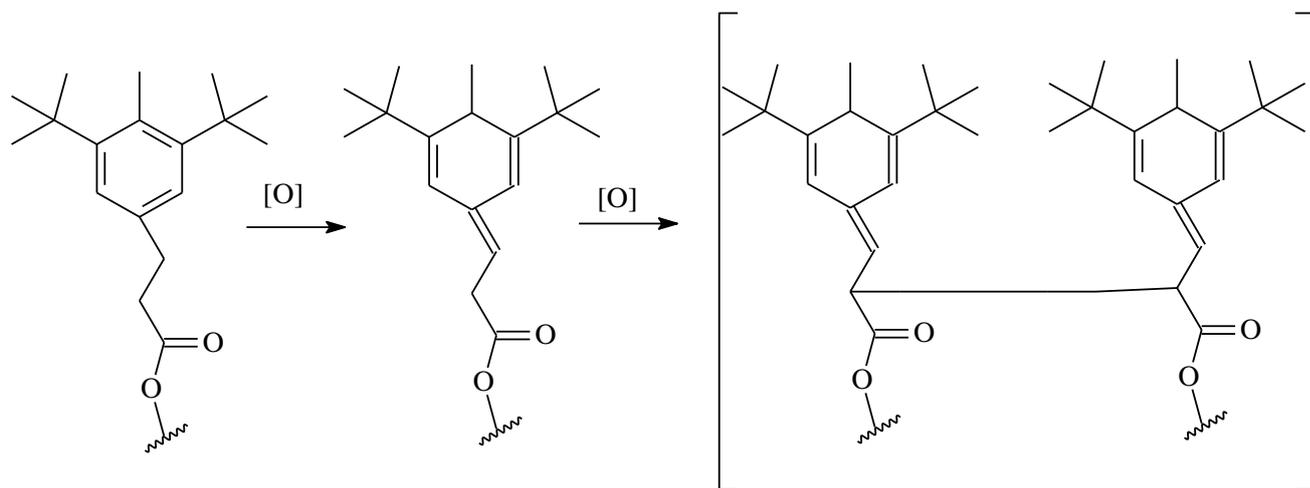


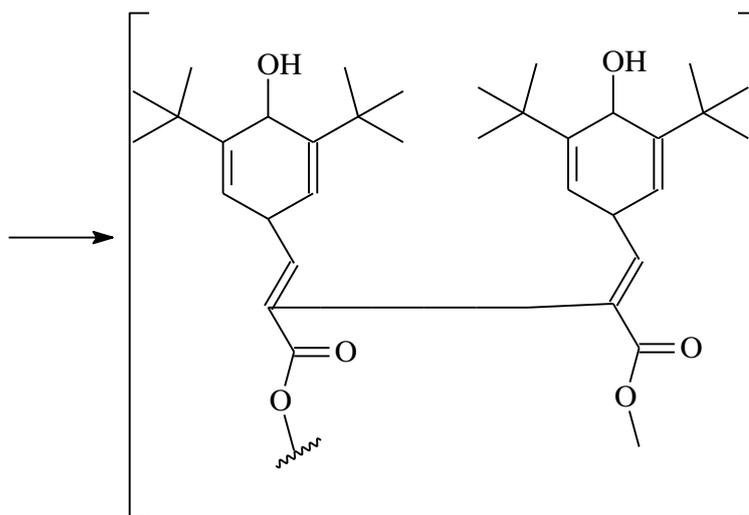
Фенозан-30, используемый в качестве стабилизатора, возможно получить путем переэтерификации Метилоса с тиодиэтиленгликолем. В качестве катализатора здесь выступает LiOH [181, 182] (Схема 2.40):



АОА S-содержащих производных Метилкса достаточно высока из-за бифункциональности их антиокислительной способности, а также наличием подвижного и способного окисляться атома водорода в β -положении *n*-заместителя относительно гидроксильной группы [183, 184].

В [184] показано, что в процессе окисления Фенозана-30 красной кровяной солью в водно-бензольной среде с добавлением щелочи синтезируются димерные и олигомерные продукты (Схема 2.41):

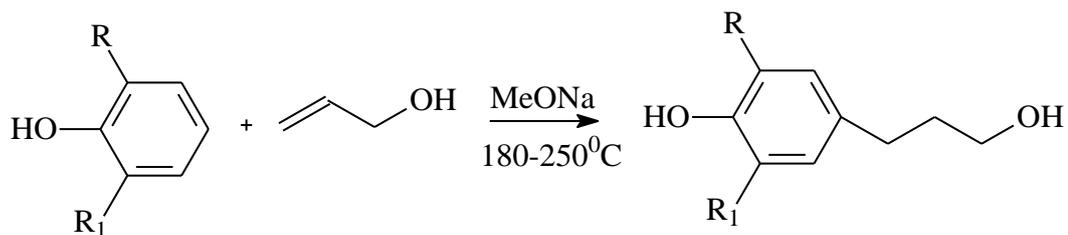




Данная реакция идет до получения продукта с $M_r = 4100-4400$ г/моль. Это значение соответствует олигомеру из 6-7 молекул первоначального эфира. Ввиду того, что каждый из фенольных радикалов олигомера может обрывать до 4-х цепей, а *o*- и *p*-алкилфенолы – не более 2-х.

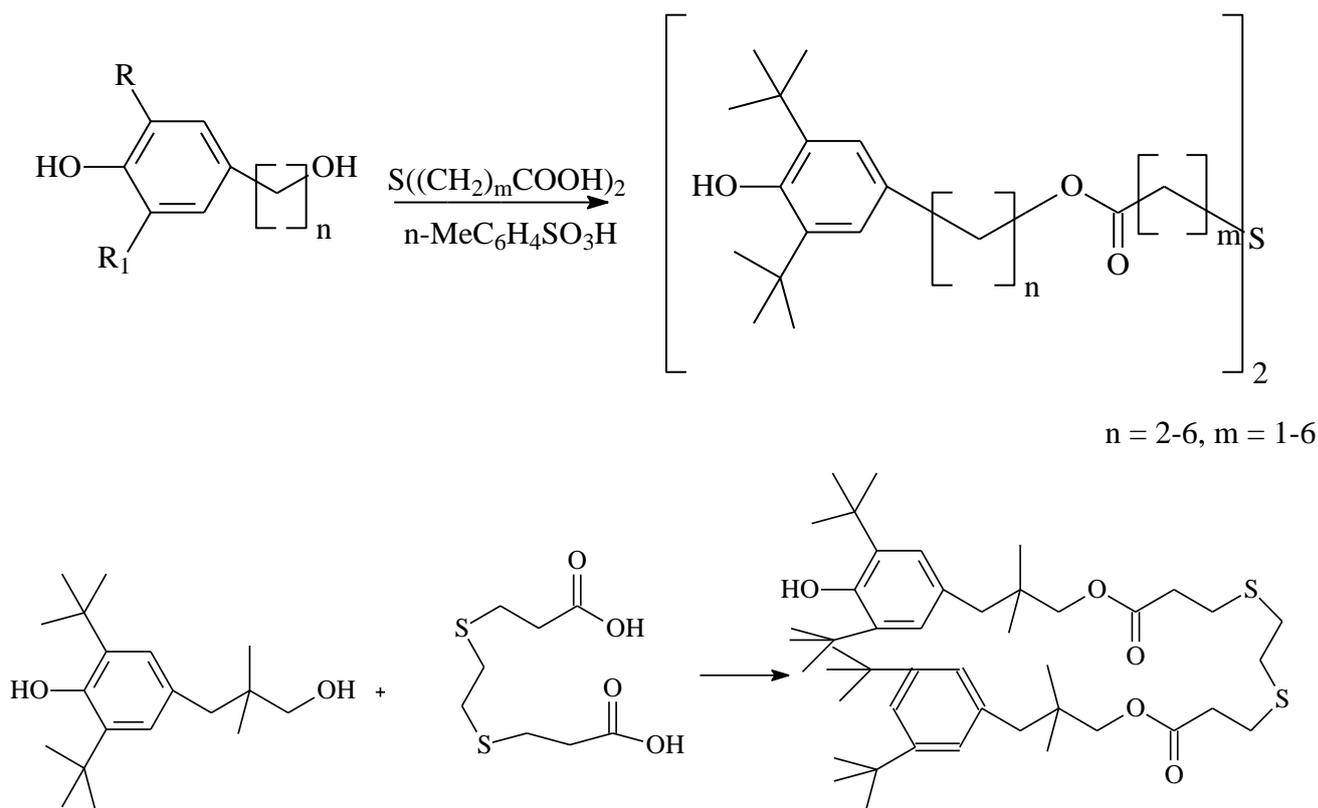
Синтезированные из метилокса S-содержащие производные применяются как стабилизаторы для достаточно широкого круга материалов, полученных из полимеров.

В последнее время для синтеза S-содержащих пространственно затрудненных антиоксидантов стали использоваться алканола пространственно затрудненных фенолов. Их возможно получить с помощью реакции восстановления литийалюмогидридомфенилалкановых кислот [185, 186], а также эфиров данных кислот [177]. Более доступными способами их получения являются реакции алкилирования 2,6-диалкилфенолов окисью этена и окисью пропена. Эта реакция проходит в щелочной среде NaOH [187]. Алкилирование также возможно проводить гликолями (C_2-C_6). Данная реакция катализируется ZnO [187], либо алкилируют аллиловым спиртом в присутствии CH_3ONa [188] (Схема 2.42):



где R = H, Me, Et, *t*-Bu; R₁ = Me, *t*-Bu, *t*-C₅H₁₁, *t*-C₈H₁₇, *cyclo*-C₆H₁₁, *cyclo*-C₆H₁₀Me

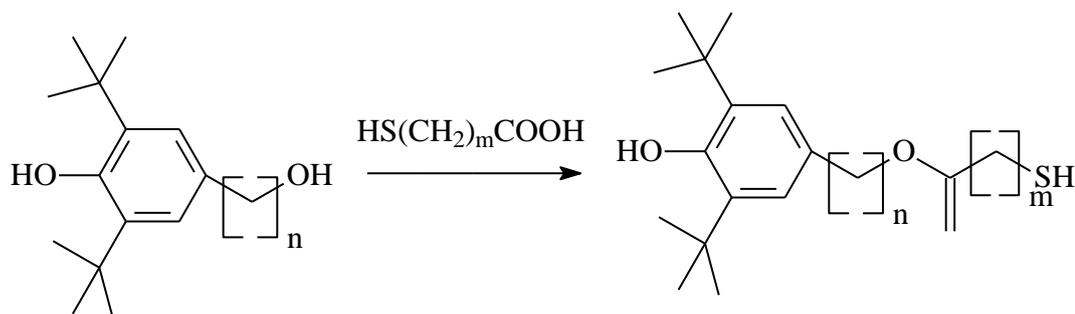
В процессе взаимодействия S-содержащих дикарбоновых кислот с исследуемыми алканолами пространственно затрудненных фенолов возможно получение диэфиров **8** и **9**, которые похожи на Фенозан-30 по структуре и химическим свойствам [189] (Схема 2.43):



Изученные вещества **8** и **9** используются как стабилизаторы ОВ, полимеров и СМ [190-193].

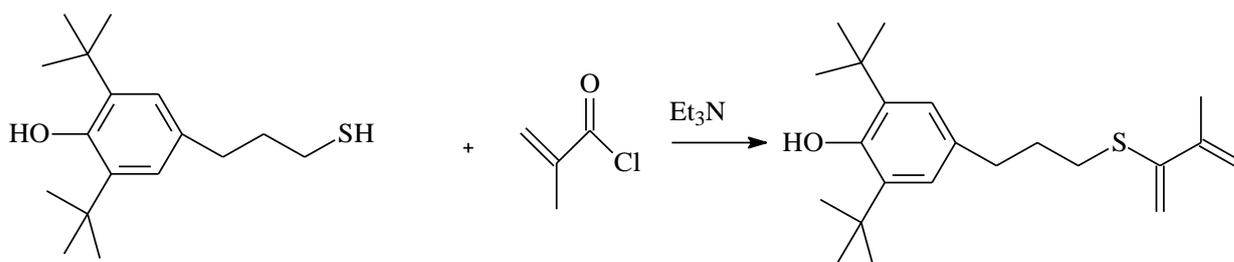
Также вышеприведенные алканоли пространственно затрудненных фенолов могут вступать во взаимодействие с меркаптокарбоновыми кислотами. В качестве катализатора выступает толуолсульфокислота, а продуктами являются меркаптоэфиры, используемые как стабилизаторы бутадиен-стирольных каучуков [197] и полиолефинов [194, 195] (Схема 2.44):

Схема 2.44



Также огромный интерес представляет способ синтеза полимера, обладающего вшитой АОА. Исследуемый полимер синтезируют из мономеров, полученных взаимодействием 4-гидроксиарилалкантиолов с хлорангидридами и ангидридами α,β -ненасыщенных карбоновых кислот [197-199] (Схема 2.45):

Схема 2.45



Значительным преимуществом данного рода сополимеров, которые содержат структуры в своем составе, подобные тиоэфиру **10**, является то, что при высоких температурах эти сополимеры не подвержены испарению из полимера. Также даже при длительном контакте их невозможно экстрагировать из полимеров с органическими растворителями.

2.6 Основные антиоксиданты фенольного типа, синтезируемые на производствах

На сегодняшний день ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» - единственное предприятие в России, специализирующееся на производстве антиоксидантов фенольного типа «Агидол», которые обширно востребованы как в России, так и за рубежом, и в дальнейшем используются на нефтеперерабатывающих предприятиях (присадки), в производстве синтетических каучуков, резины, пластмасс, волокон и других полимерных материалов.

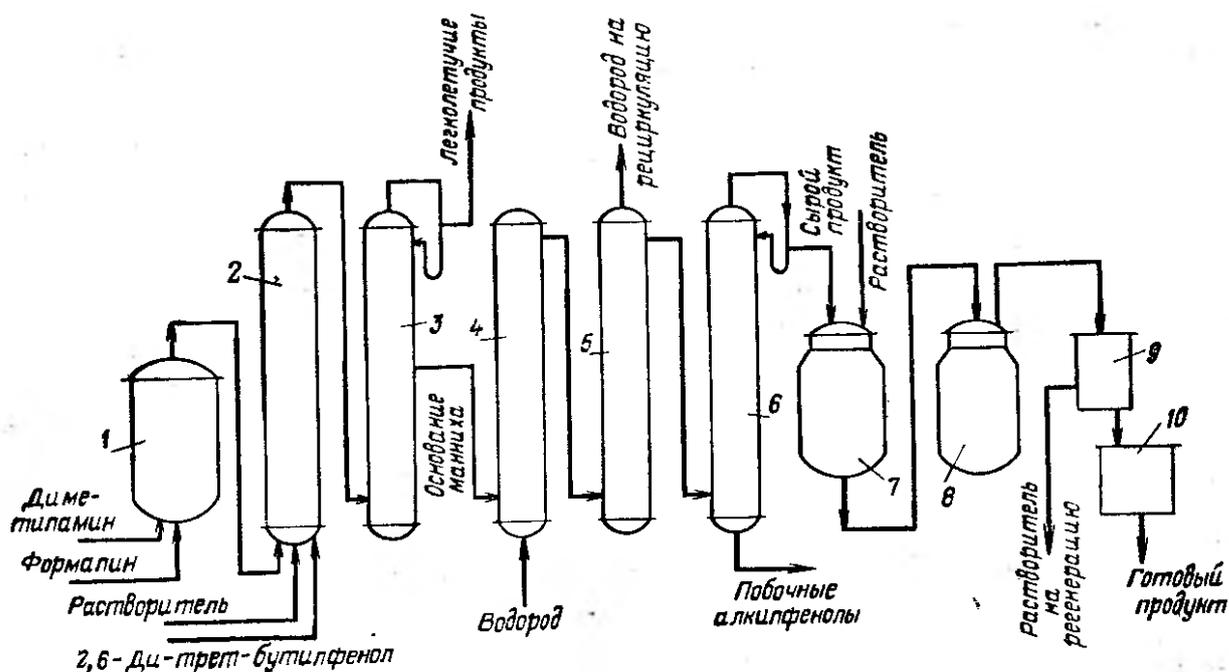


Рисунок 2.3 — Технологическая схема получения Агидола-3

1 – смеситель; 2 – реактор аминоалкилирования; 3 — ректификационная колонна; 4 — колонна гидронолиза; 5 – емкость; 6 – ректификационная колонна; 7 – аппарат для растворения; 8 – кристаллизатор; 9-фильтр; 10 – сушилка [200-202].

Производственный объект по получению известного ингибитора окисления Агидол-3 (2,6-дитретбутил-4-диметиламинометилфенол) (Рисунок 2.3), синтез которого основан на проведении реакции взаимодействия аминотетилирующей смеси с 2,6-ТБФ и последующим высаживанием кристаллов Агидола-3 из

реакционной массы, его охлаждением, фильтрацией кристаллов и сушкой на фильтре азотом и под вакуумом. Год ввода в эксплуатацию установки относится к 1969 г. Проектная мощность установки процесса синтеза Агидола-3 равна 1000 т/год.

Агидол-3 представляет собой мелкий порошок (белого - светло-желтого цвета) (Рисунок 2.4):

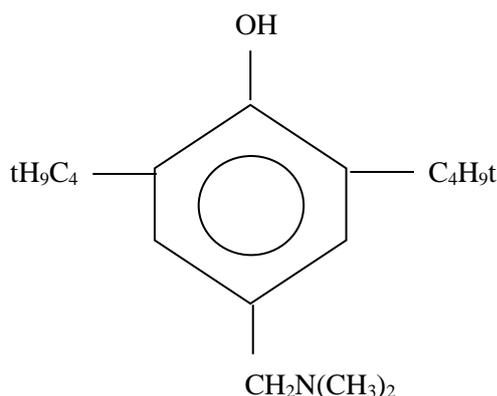
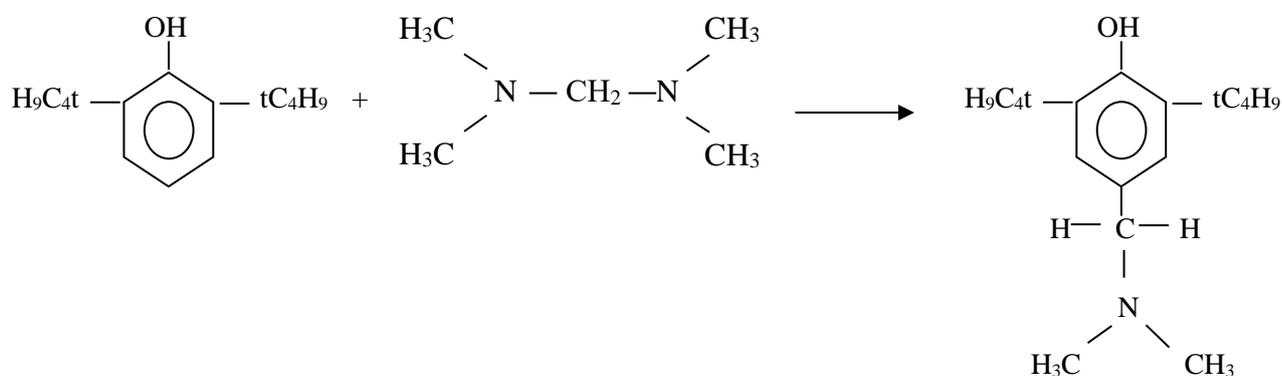


Рисунок 2.4 – Структура Агидола-3

Он используется в основном в качестве ингибитора термополимеризации, окисления дизельного топлива и бензина, а также в производстве светлых моторных масел.

В основе процесса синтеза Агидола-3 лежит аминотетилирование бисамином 2,6-ди-ТБФ в среде метанола (схема 2.46):

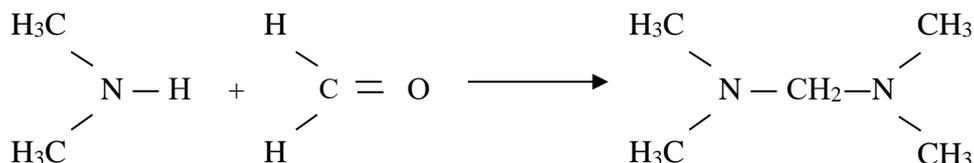
Схема 2.46



Реакция протекает с выделением тепла, равным 5 ккал/моль, при температуре 67-71°C и давлении не более 0,2 МПа. Время протекания реакции 1-1,5 часа.

В ходе основной реакции образуется ДМА, улавливаемый впоследствии формальдегидом с получением бисамина (схема 2.47):

Схема 2.47



Еще один стабилизатор и антиоксидант «Агидол-1» технический (2,6-дитретбутил-4-метилфенол) (Рисунок 2.5), получаемый гидрогенолизом *n*-аминофенола в присутствии сплавного алюминий-никель-титанового катализатора [201-202].

Готовый продукт, имеющий торговое название Агидол-1 (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол) является летучим, бесцветным, легко возгоняемым кристаллическим веществом.

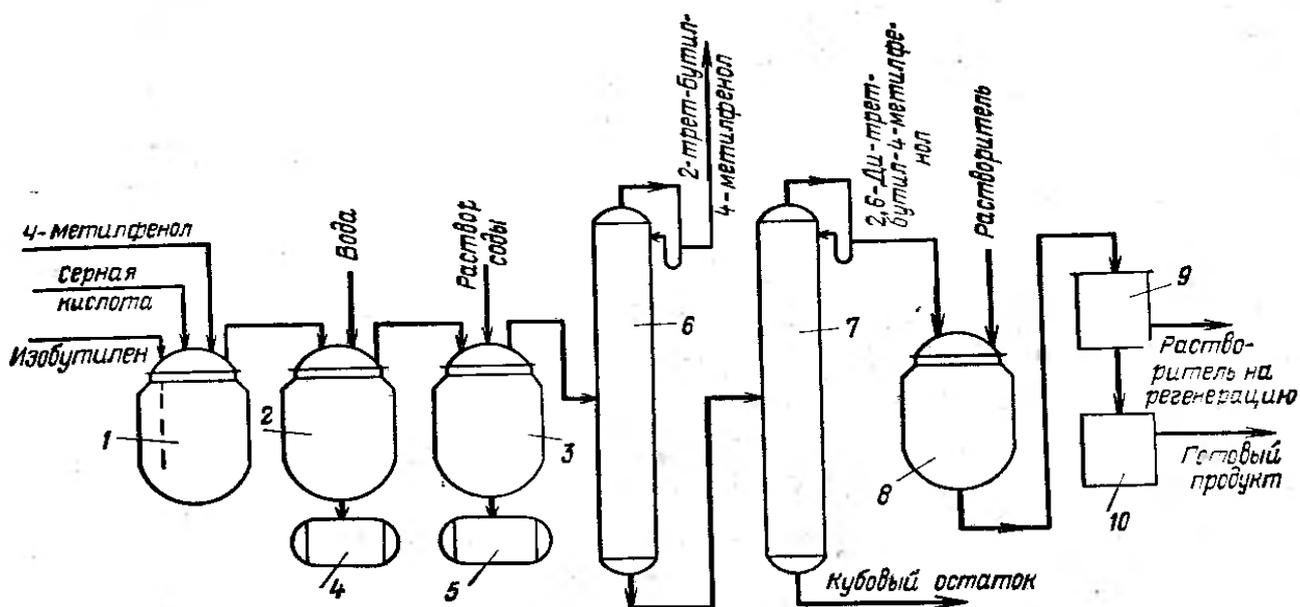


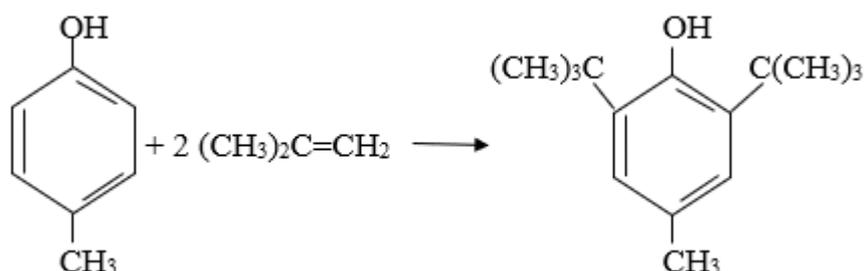
Рисунок 2.5 — Технологическая схема получения Агидола-1

1 — реактор-алкилятор; 2 — промывной аппарат; 3 — нейтрализатор; 4 — сборник кислотных промывных вод; 5 — сборник солевого раствора; 6, 7 — ректификационные колонны; 8 — кристаллизатор; 9 — фильтр; 10 — сушилка.

Процесс получения ректификата «Агидола-1» также реализовывается на ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» непрерывным методом (Рисунок 2.3).

Получают «Агидола-1» каталитическим алкилированием 4-метилфенола изобутиленом (схема 2.48):

Схема 2.48



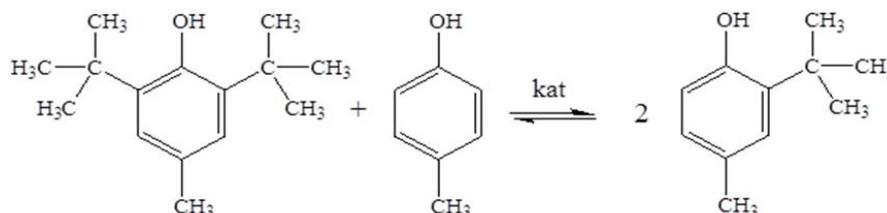
Катализатором данного процесса может быть полифосфорная кислота, концентрированная серная кислота, серная кислота с добавкой глицерина, олеум. Позже стали предлагаться в качестве катализаторов крезолат алюминия, алкилсульфокислоты, VF_3 и его молекулярные соединения, катионообменная смола, модифицированная VF_3 , катионообменные смолы [203].

Для алкилирования помимо изобутилена используют смеси УВ, например, бутан-бутиленовую фракцию [204]. Как итог, при использовании такой фракции, включающей 13—20% изобутилена, при ведении процесса, где присутствует серная кислота, синтезируется продукт, содержащий 92—95% основного соединения [205]. В процессе двухступенчатого алкилирования в присутствии катионообменной смолы смеси крезолов пиролизными газами, содержащими 2,8—4,6% изобутилена, получают Агидол-1 с выходом 51—61%, пересчитывая на 4-метилфенол [206].

Агидол-2 (4-метил-2-третбутилфенол) (Рисунок 2.6), производимый путем трансалкилирования *n*-крезола и Агидола-1 в присутствии гетерогенного катализатора Пьюролайт СТ-275 при температуре $(80 \div 120)^\circ\text{C}$ получают на ОАО «СНХЗ». Синтез 2-

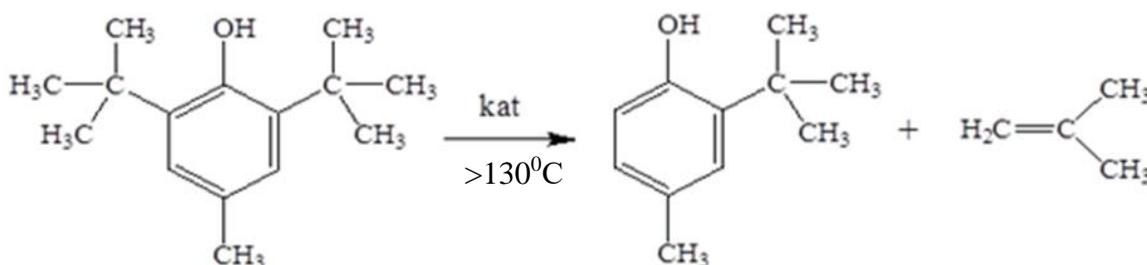
*t*Бу-*n*-крезола происходит на гетерогенном катализаторе при температуре (80÷120) °С (схема 2.49):

Схема 2.49



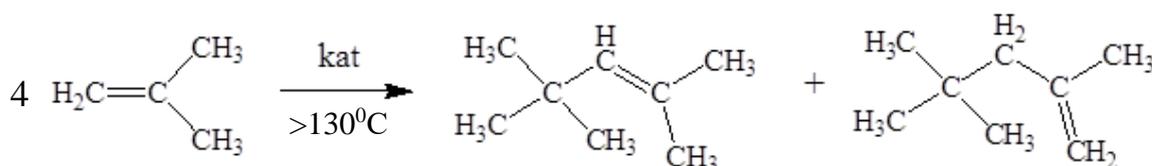
С повышением температуры процесса выше 130°С происходят побочные реакции деалкилирования 4-метил-2,6-дитретбутилфенола и 2-трет-бутил-*n*-крезола с выделением 2-метил-1-пропена. Реакция деалкилирования 4-метил-2,6-дитретбутилфенола представлена на схеме 2.50:

Схема 2.50

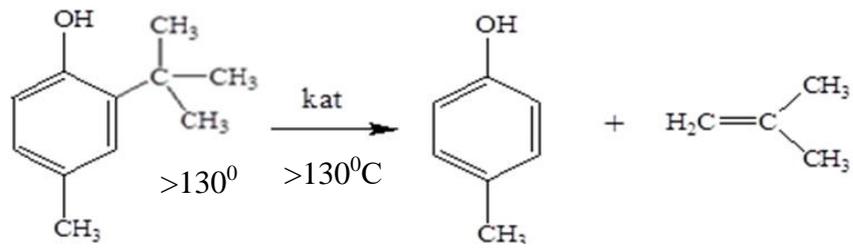


При соблюдении температурных условий концентрация продуктов деалкилирования 4-метил-2,6-дитретбутилфенола и 2-трет-бутил-*n*-крезола составляет 0,2÷0,5% масс. Выделившийся 2-метил-1-пропен димеризуется до 2,4,4-триметилпентена-2 и 2,4,4-триметилпентена-1, реакция представлена на схеме 2.51:

Схема 2.51



Реакция деалкилирования 2-третбутил-*n*-крезола представлена на схеме 2.52:



Димеры изобутилена алкилируют *n*-крезол (схема 2.53) и 2-трет-бутил-*n*-крезол (схема 2.54):

Схема 2.53

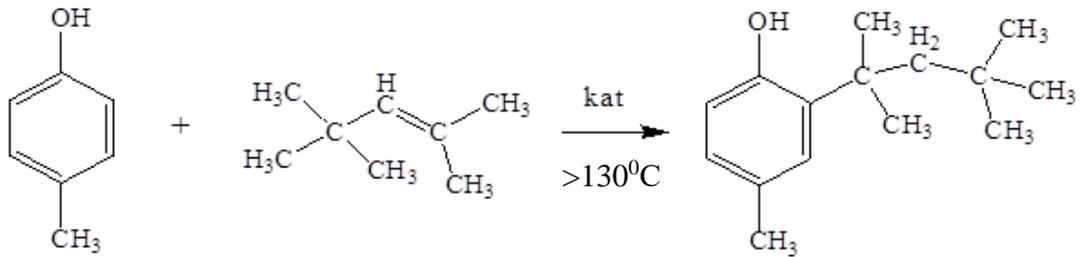
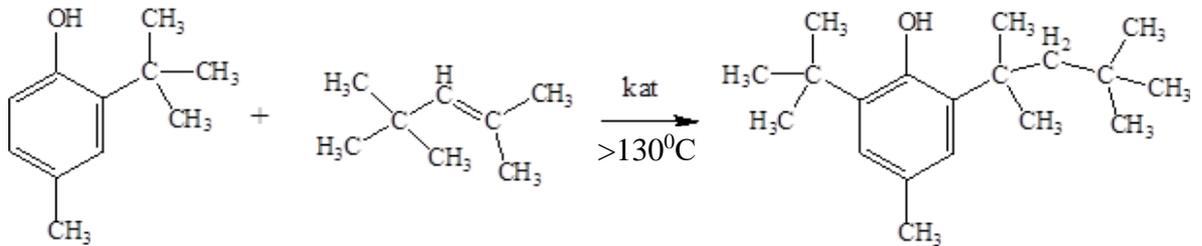


Схема 2.54



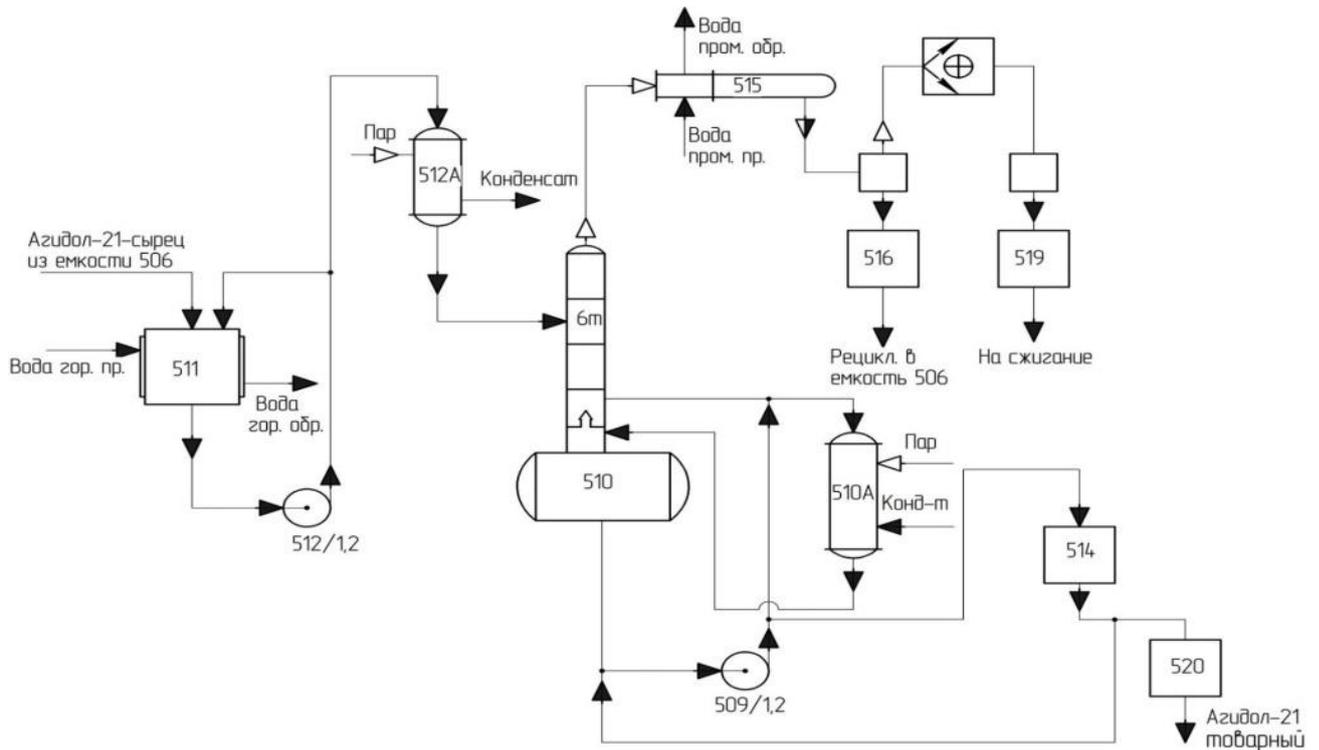


Рисунок 2.6 — Схема установки синтеза Агидола-2

509/1,2, 512/1,2 – насосы; 510 – колонна; 510а – выносной кипятильник; 511, 514, 516, 519, 520 – емкости; 512а – подогреватель; 515 – теплообменник; 518 – вакуум-насос.

В настоящее время на ОАО «СНХЗ» разработана и внедрена технология получения моно- и диалкилфенолов. Синтез проводят в кожухотрубчатом, вертикальном аппарате, трубки которого заполнены смесью гетерогенного катализатора Пьюролайт СТ-275 в виде сферических зерен. Выбор кожухотрубчатого аппарата обусловлен необходимостью поддержания заданного температурного режима. Продукты алкилирования далее отгоняются от остаточных тетрамеров пропилена и фенола. Режим работы установки полупериодический [207].

Недостатком данной этой технологии является то, что значительное время затрачивается на сам процесс алкилирования, в то время как остальное производственное оборудование простаивает. Модернизация предполагает внедрение еще одного реактора алкилирования. Это позволит увеличить производственную мощность.

Еще одним существенным недостатком является образование большого количества сточных вод (основной компонент - фенол). Замена парозжекторной установки на вакуумный насос позволит с меньшими затратами промышленной воды получать необходимый вакуум. При этом количество образующихся сточных вод сократится приблизительно в 1,3 раза. Кроме того, вакуумный насос по сравнению с парозжекторной установкой не требует для своей работы пара, что существенно уменьшит энергетические затраты на эксплуатацию данного оборудования.

Разработанная технология включает следующие узлы:

- узел синтеза Агидола-21;
- узел выделения товарного Агидола-21.

Чтобы получить соединение Агидол-21-ТТ, для начала нужно предварительно подготовить катионообменную смолу: для того, чтобы активировать катализатор, его помещают в раствор H_2SO_4 (50%), далее сушат до получения w влаги не больше 14%.

Процесс алкилирования фенола фракцией тетрамеров пропилена осуществляется на масляной бане в трехгорлой колбе с капельной воронкой и мешалкой в присутствии кислотного гетерогенного катализатора.

Полученный продукт данного синтеза является маслянистой вязкой жидкостью цветом янтарно-коричневого с температурой плавления - ниже $0^\circ C$ и температурой кипения, равной $313^\circ C$.

4-додecilфенол является конечным и целевым продуктом Агидола-21. Побочным продуктом является 2,4-дидодecilфенол. Конечный продукт обладает хорошей растворимостью в спиртах, углеводородах и не растворим в воде.

С помощью газожидкостной хроматографии (газовый хроматограф «Кристаллюкс-4000М») определяли содержание PhOH и Alk-фенолов в основной массе Агидола-21.

Температура в процессе протекания синтеза варьировала от $90^\circ C$ до $140^\circ C$ для определения влияния на выход побочных продуктов температуры и соотношения вступающих реагентов – сырья (PhOH : тетрамеры пропилена

(Таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Показатели процесса алкилирования PhOH тетрамерами пропилена

Соотн. PhOH : тетрамеры пропилена, моль:моль	Кат-тор	Т, °С	τ реакции, ч	Состав в основной массе, % мас.	
				Моно-Алк-фенолы	Ди-Алк- фенолы
1:0,3	Пьюролайт СТ-275	90	3	77	23
		120		85	15
		150		75	25

По результатам эксперимента построен график зависимости содержания в реакционной массе моно-АФ от температуры (Рисунок 2.7), откуда видно, что оптимальной температурой реакции является 120°С.

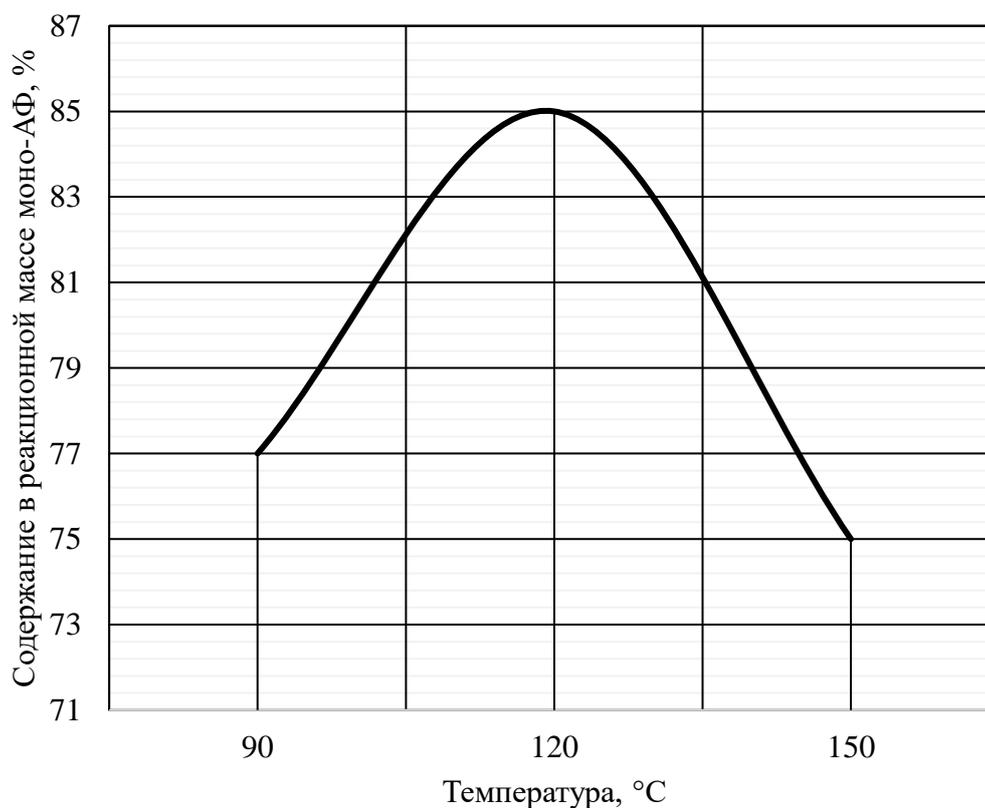


Рисунок 2.7 — График зависимости от температуры содержания моно-Алк-фенолов в реакционной массе

По результатам Рисунка 2.8 видно, что при протекании процесса при температуре, равной 90°C, идет получение ди-Алк-фенолов – побочных продуктов в количестве 23%. Значительное же увеличение температуры до 150°C способствует потере реакционного центра сульфогруппы, т.е. уменьшению активности катионита за счет десульфирования, поэтому в дальнейшем используемый катализатор не подлежит регенерации.

Массовую долю диалкилфенола определяли методом газожидкостной хроматографии. Навеску 0,5-1,0 г Агидола-21 растворили в 2-3 см³ ацетона. В заданном режиме хроматографа в колонку ввели 0,3-0,5 мкдм³ пробы. Типовая хроматограмма представлена на Рисунке 2.8.

Моноалкилфенолы принимают компоненты, начиная с 3-го по 15-й, с 16-го по 26-й компоненты составляют диалкилфенолы (получено экспериментально).

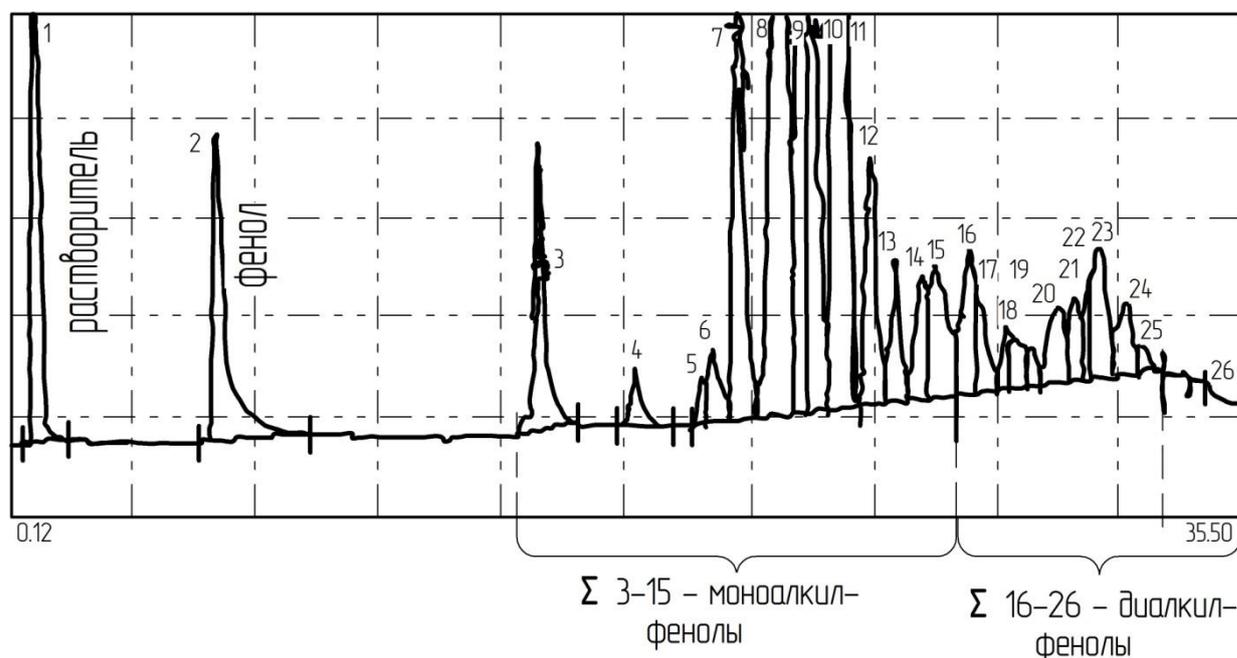


Рисунок 2.8 — Типовая хроматограмма Агидола -21

Относительное время удерживания по отношению к фенолу и порядок компонентов представлен в Таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Относительное время удерживания по отношению к фенолу и порядок компонентов

Наименование компонента	Относительное время удерживания, мин
1 Растворитель (ацетон)	0,1
2 Фенол	1,0
3	2,48
4	2,97
5	3,28
6	3,33
7	3,45
8	3,67
9 Моноалкилфенолы	3,80
10	3,95
11	4,07
12	4,19
13	4,32
14	4,38
15	4,44
16	4,54
17	4,61
18	4,73
19	4,79
20	4,84
21 Диалкилфенолы	4,97
22	5,05
23	5,13
24	5,18
25	5,30
26	5,38

За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать: для фенола – 0,2%, для алкилфенолов – 1%.

Выводы по главе 2

1. Установлено, что антиокислители на основе затрудненного фенола способны проявлять АОА за счет присутствия гидроксогруппы, которая связана с

ароматическим кольцом. Фенол, вступая во взаимодействие с пероксирадикалом, превращает его в пероксид и образует радикал феноксила, инактивируя его, что ведет к торможению цепного окисления.

2. Характеристикой АОА помимо важной характеризующей величины k_7 является параметр коэффициента ингибирования (f), характеризующая среднее число цепей, обрываемых одной молекулой ингибитора. Причем структурные особенности заместителя в n -положении мало влияют на значение константы скорости k_7 реакции торможения цепного окисления.

3. Выявлено, что АОА возрастает с увеличением числа и объема заместителей для моноядерных пространственно замещенных фенолов, учитывая, что замена n -Alk на t -Bu-группы приводит к ее дополнительному росту, но при последующем увеличении количества t -Bu групп АОА падает. Прочность связи в гидроксигруппе фенола уменьшается с увеличением объема заместителей в o -положении, и, как следствие, в такой же закономерности возрастает значение их АОА. При возрастании объема заместителей в n -положениях и уменьшении количества атомов водорода в α -положении, вероятность протекания реакции взаимодействия между собой двух $ArO\cdot$ понижается, что ведет к уменьшению значения константы k_9 . Поэтому предпочтительными заместителями моноядерных пространственно замещенных фенолов в n -положении являются Me и n -Alk радикалы.

4. Вторичные антиоксиданты являются синергистами и в смеси с PhOH их антиокислительные эффекты значительно превышают ингибирующие способности каждого из структурных компонентов, взятых в отдельности, т.е. проявляют синергический эффект. Причем максимальный синергетический эффект достигается в смеси ингибиторов, где один из компонентов разрушает ROOH, а другой – прерывает цепь окисления путем дезактивации R. Выявлено, что органические вещества, в состав которых входит сера (тиолы, сульфиды, дисульфиды и др.) относятся к синтетическим разрушителям ROOH. Явление синергизма фенольных антиоксидантов проявляется не только за счет взаимодействия с ROOH, но и за счет восстановления исходной формы фенольного

ингибитора их хиноидной формы. В соединениях, содержащих гидроксигруппы и атомы серы, возникает внутримолекулярный синергизм между сульфидными и фенольными функциональными группами. В этом случае ROOH, который был образован при взаимодействии фенольной группы с ROO•, моментально связывается и разрушается сульфидной группой, находящейся рядом.

5. S-содержащие замещенные фенольные антиоксиданты имеют двойственную природу, и, как следствие, бифункциональный механизм ингибирования окисления. Применяют сульфиды пространственно замещенных фенолов как в качестве самостоятельных антиоксидантов, так и в составе стабилизирующих композиций.

6. Установлено, что большую АОА имеют полиядерные фенолы по сравнению с мооядерными. Это зависит от большой M_r и меньшей летучести полиядерных фенолов.

7. Присадки различного функционального действия имеют различные механизмы, и при создании пакета присадок стоит учесть конкурентное взаимодействие присадок, приводящее к синергетическому эффекту и исключаящее антагонизм.

8. ОАО «Стерлитамакский нефтехимический завод» - единственное предприятие в России, специализирующееся на производстве антиоксидантов фенольного типа «Агидол», которые обширно востребованы как в России, так и за рубежом, и в дальнейшем используются на нефтеперерабатывающих предприятиях (присадки), в производстве синтетических каучуков, резины, пластмасс, волокон и других полимерных материалов.

3 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ДИТИО- И ДИТИОСЕЛЕНСОДЕРЖАЩИХ ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ α -МЕТИЛБЕНЗИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

3.1 Объекты исследования реакций получения S- и Se-содержащих пространственно затрудненных фенолов

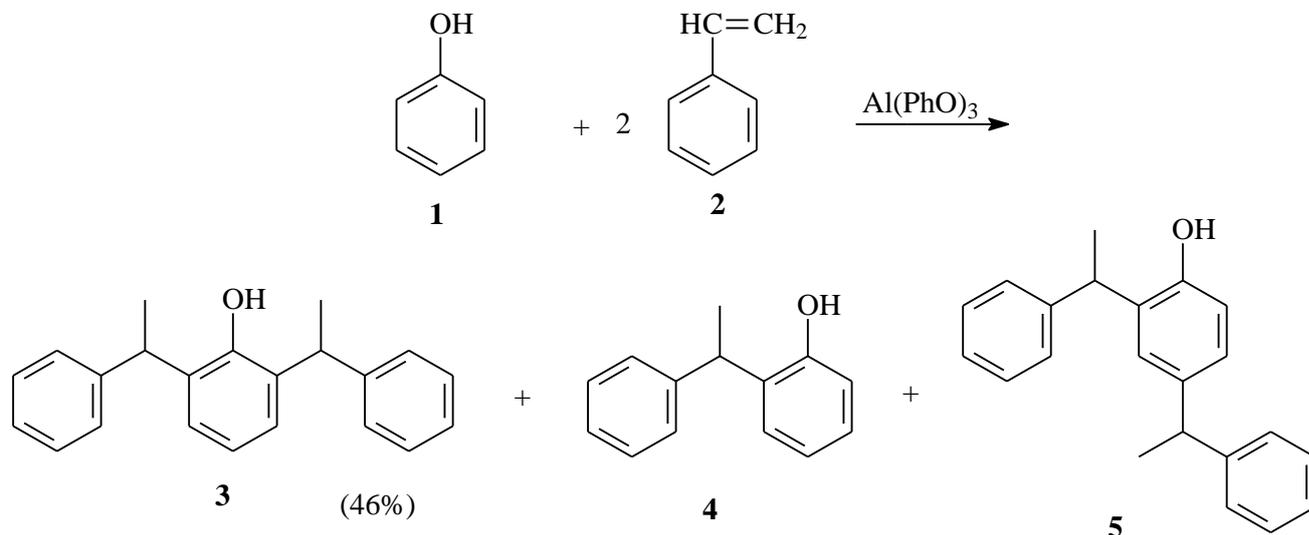
В экспериментальных работах были использованы реактивы, соответствующие марке «х.ч.». Перед использованием растворители подвергались перегонке. Соединения, используемые в качестве реагентов, приобретены у торговых марок AcrosOrganics или Sigma-Aldrich и были получены в лаборатории по методикам, имеющимся в открытой печати.

3.2 Синтез α -метилбензилпроизводных фенола

Синтез α -метилбензилпроизводных фенола проводили по известной методике [208, 210]. В четырехгорлую реакционную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и трубкой для ввода газообразного азота, помещали 65,9 г (0,7 моль) свежеперегнанного фенола. В течение часа по частям прибавляли 0,9 г алюминиевой стружки при 140°C в атмосфере азота. Затем температуру повышали до 180-190°C и из капельной воронки добавляли 72,9 г (0,7 моль) стирола в течение часа. Реакционную массу перемешивали 4 ч в атмосфере азота. Продукт реакции обрабатывали 1%-ным раствором соляной кислоты, промывали водой до нейтральной реакции и сушили над безводным серноокислым натрием. После отгонки растворителя вакуумной дистилляцией методом колоночной хроматографии разделяли моно-, ди- и тризамещенные α -метилбензилзамещенные фенолы. Разделение проводили на адсорбционной колонке высотой 36 см, диаметром 3 см. В качестве адсорбента использовали Al_2O_3 , элюент : гексан : серный эфир = 3:1. Разделение на колонке контролировали методами ТС и ГЖ хроматографии.

O- α -метилбензилфенолы получали *o*-алкилированием фенола **1** стиролом **2** в присутствии фенолята алюминия при температуре 180-190°C при оптимальном мольном соотношении фенол : стирол, равном 1:1.5. При этом образовывались 2-, 2,4-, 2,6-ди- α -метилбензилзамещенные фенолы (Схема 3.1) [90, 208, 209]:

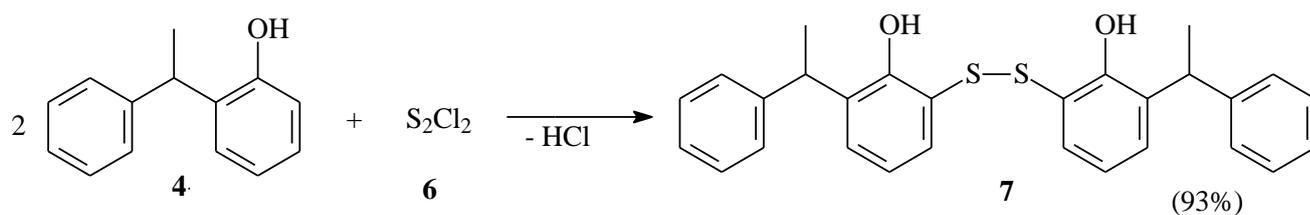
Схема 3.1



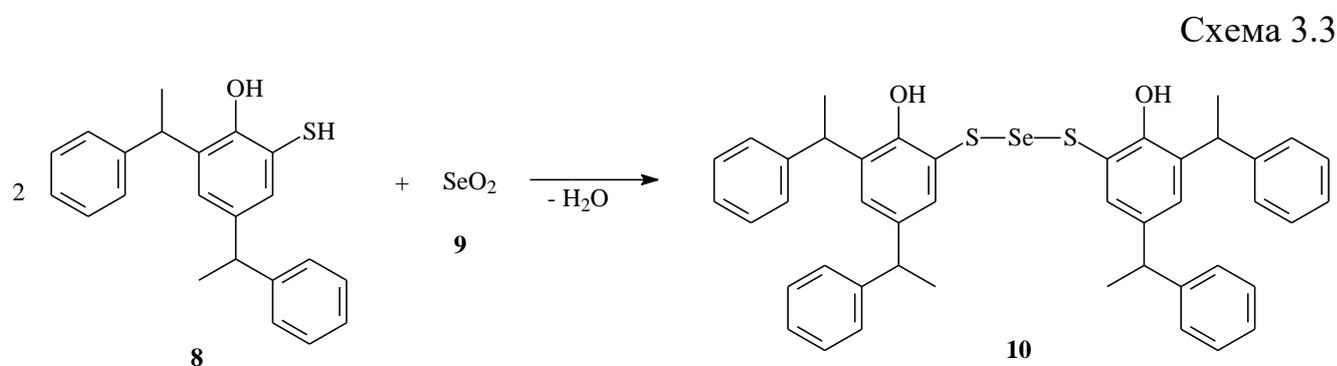
3.3 Синтез дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов с α -метилбензильными заместителями в *o*- и *p*-положениях

Реакцией взаимодействия соответствующих α -метилбензилфенолов **4** с S_2Cl_2 **6** в атмосфере азота при 15°C синтезированы бис[*o*- α -метилбензил-2-гидроксифенил]дисульфиды **7** путем введения атома серы в состав с выходами 76-93% соответствующих дитиобис(*o*-алкил)фенолов (Схема 3.2):

Схема 3.2

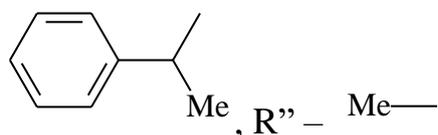


Селениды **10** были получены по следующей реакции конденсации соответствующих тиолов **8** с SeO_2 **9** при 10°C в диоксане (молярное соотношение 2:1) с выходами 65-67%. При этом образовывались кристаллические вещества красно-коричневого цвета (Схема 3.3):

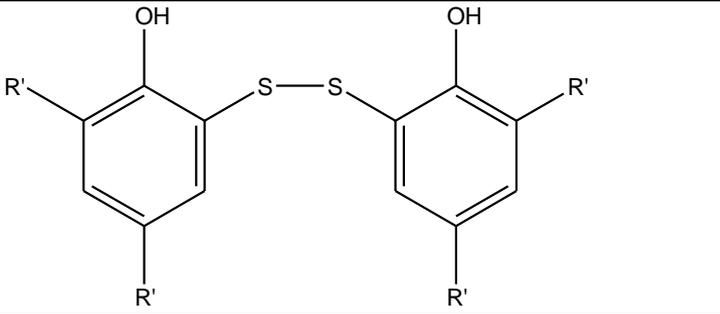
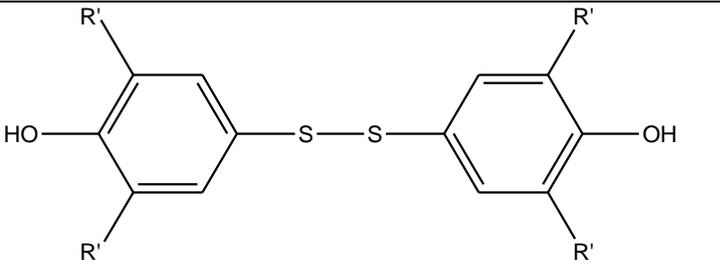
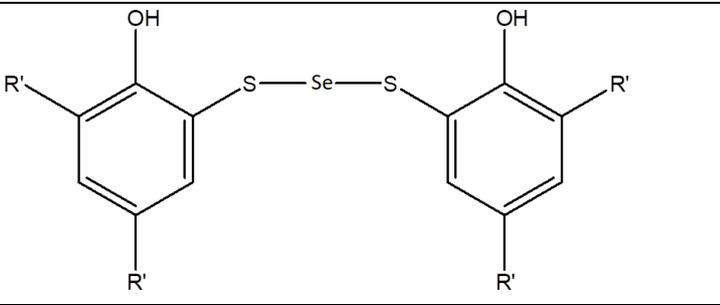
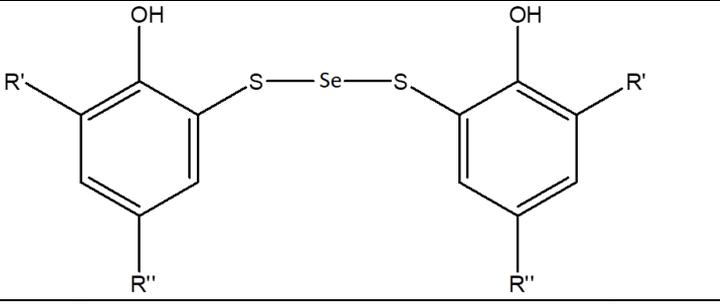
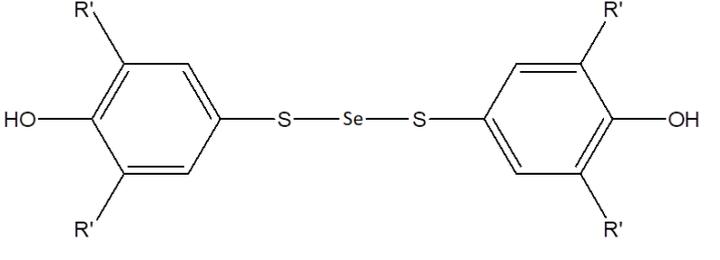


Нами были синтезированы и изучены дитио- и дитиоселенсодержащие пространственно затрудненные фенолы α -метилбензильными группами (Таблица 3.1) [90].

Таблица 3.1 – Структуры замещенных α -метилбензилбисфенолов, где R' –



№	Название фенола	Структура фенола
1	2	3
7a	бис-[3- α -метилбензил-2-гидроксифенил]-дисульфид	
7b	бис-[3- α -метилбензил-5-метил-2-гидроксифенил]-дисульфид	
1	2	3

7c	бис-[3,5-ди- α -метилбензил-2-гидроксифенил]-дисульфид	
7d	бис-[3,5-ди- α -метилбензил-4-гидроксифенил]-дисульфид	
10a	бис-[3,5-ди- α -метилбензил-2-гидрокси-фенилтио]-селенид	
10b	бис-[3- α -метилбензил-5-метил-2-гидрокси-фенилтио]-селенид	
10c	бис-[3,5-ди- α -метилбензил-4-гидрокси-фенилтио]-селенид	

3.4 Идентификация синтезированных дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами методами ИК- и ЯМР-спектроскопии

ИК-спектры сняты на спектрометре UR-20 в интервале 400-4000 см^{-1} . Чистоту соединений, имеющих относительно высокие температуры кипения, определяли методом тонкослойной хроматографии. В качестве адсорбента использовали Al_2O_3 II степени активности, в качестве растворителя – смесь бензола и этанола. Хроматограмму проявляли парами йода [208].

ИК-спектры исследуемых соединений сняты на спектрометре UR-20 в интервале 400-4000 см^{-1} . Чистоту соединений определяли методом тонкослойной хроматографии (адсорбент – силикагель, элюент – бензол) [210].

Бис-[3- α -метилбензил-2-гидроксифенил]-дисульфид (**7a**). К 39,8 г 2- α -метилбензилфенола, растворенного в CCl_4 , в течение 1 часа в атмосфере азота при 15°C по каплям добавляли 14 г S_2Cl_2 , растворенного в CCl_4 . После этого реакционную смесь перемешивали еще в течение 1 часа при той же температуре. После отгонки растворителя остаток очищали хроматографированием через колонку, наполненную силикагелем (элюент-бензол).

Выход: 92% n_D^{20} 1,659; d_4^{20} 1,1936.

Найдено, %: С 72,82, Н 5,13, S 14,4. $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}_2$.

Вычислено, %: С 73,37, Н 5,67, S 13,96.

Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д. (J , Гц): δ 1.31 (6H, d, $J = 6.9$), 4.20 (2H, q, $J = 6.9$), 6.70 (2H, dd, $J = 8.1, 1.3$), 7.10-7.31 (12H, 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$), 7.14 (dd, $J = 8.1, 7.5$), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$)), 7.35 (2H, dd, $J = 7.5, 1.3$) (Рисунок 3.1).

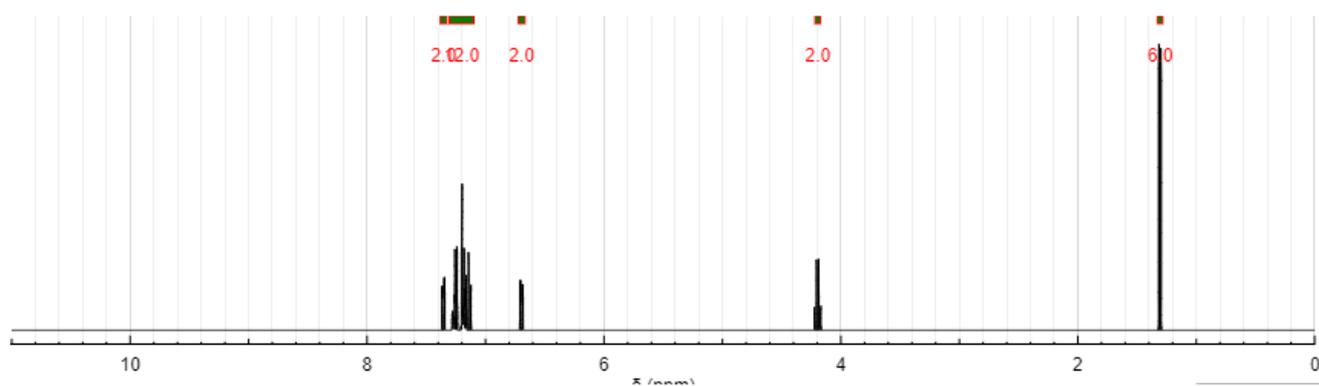


Рисунок 3.1 – ИК-спектр бис-[3- α -метилбензил-2-гидроксифенил]-дисульфида

Бис-[3- α -метилбензил-5-метил-2-гидроксифенил]-дисульфид (**7b**). К 42,4 г 2- α -метилбензил-4-метилфенола, растворенного в CCl_4 , в течение 1 часа в атмосфере азота при 15°C по каплям добавляли 14 г S_2Cl_2 , растворенного в CCl_4 . Затем реакционную смесь перемешивали еще 1 час при той же температуре. После отгонки растворителя остаток очищали хроматографированием через колонку, наполненную силикагелем (элюент-бензол).

Выход: 72%, n_D^{20} 1,6309, d_4^{20} 1,1496.

Вычислено, %: С 73,92, Н 6,68, S 12,22 $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{S}_2$

Найдено, %: С 73,37, Н 5,67, S 13,96.

Спектр ЯМР ^1H δ , м.д. (J , Гц): δ 1.32 (6H, d, $J = 6.9$ Hz), 2.30 (6H, s), 4.25 (2H, q, $J = 6.9$ Hz), 6.81-6.83 (4H, 6.82 (d, $J = 1.1$ Hz), 6.82 (d, $J = 1.1$ Hz)), 7.16-7.31 (10H, 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz)) (Рисунок 3.2).

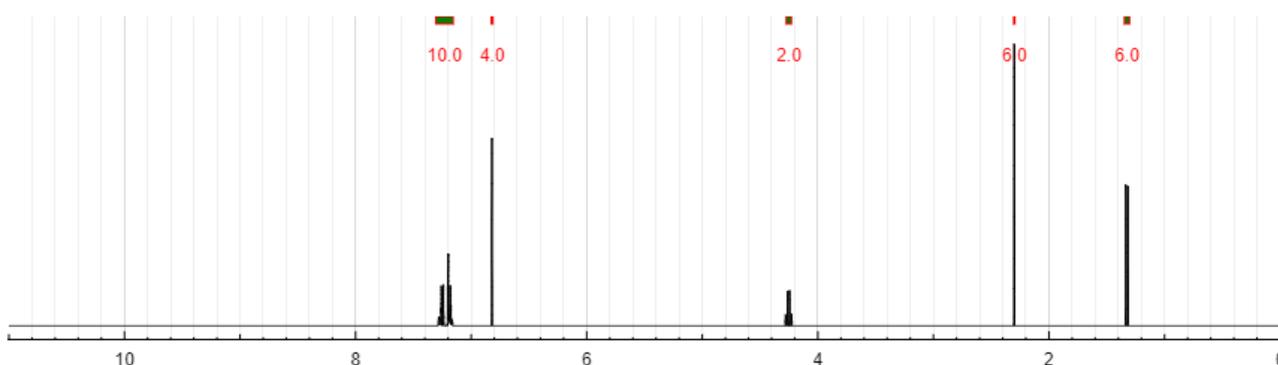


Рисунок 3.2 – ИК-спектр бис-[3- α -метилбензил-5-метил-2-гидроксифенил]-дисульфида

Бис-[3,5-ди- α -метилбензил-2-гидроксифенил]-дисульфид (**7c**). 60,4 г 2,4-ди-(α -метилбензил)фенола растворяли в CCl_4 , затем в атмосфере азота при 15°C в течение 1 часа по каплям добавляли 14 г S_2Cl_2 , растворенного в CCl_4 . Затем реакционную смесь перемешивали еще 1 час при той же температуре. После отгонки растворителя, остаток очищали хроматографированием, через колонку, наполненную силикагелем (элюент-бензол).

Выход: 76%, n_D^{20} 1,641; d_4^{20} 1,16982.

Найдено: С 79,01; Н 6,18; S 9,82 $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2$ С 79,29; Н 6,3; S 9,60.

Спектр ЯМР ^1H δ , м.д. (J , Гц): δ 1.31-1.35 (6H, 1.33 (d, $J = 6.7$ Hz), 1.33 (d, $J = 6.7$ Hz)), 1.49-1.53 (6H, 1.51 (d, $J = 6.9$ Hz), 1.51 (d, $J = 6.9$ Hz)), 4.07-4.11 (2H, 4.09 (q, $J = 6.7$ Hz), 4.09 (q, $J = 6.7$ Hz)), 4.23-4.28 (2H, 4.26 (q, $J = 6.9$ Hz), 4.26 (q, $J = 6.9$ Hz)), 6.74-6.76 (2H, 6.75 (d, $J = 1.1$ Hz), 6.75 (d, $J = 1.1$ Hz)), 6.88-6.90 (2H, 6.89 (d, $J = 1.1$ Hz), 6.89 (d, $J = 1.1$ Hz)), 7.16-7.31 (20H, 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.21 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.1, 0.5$ Hz), 7.21 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.1, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz)) (Рисунок 3.3).

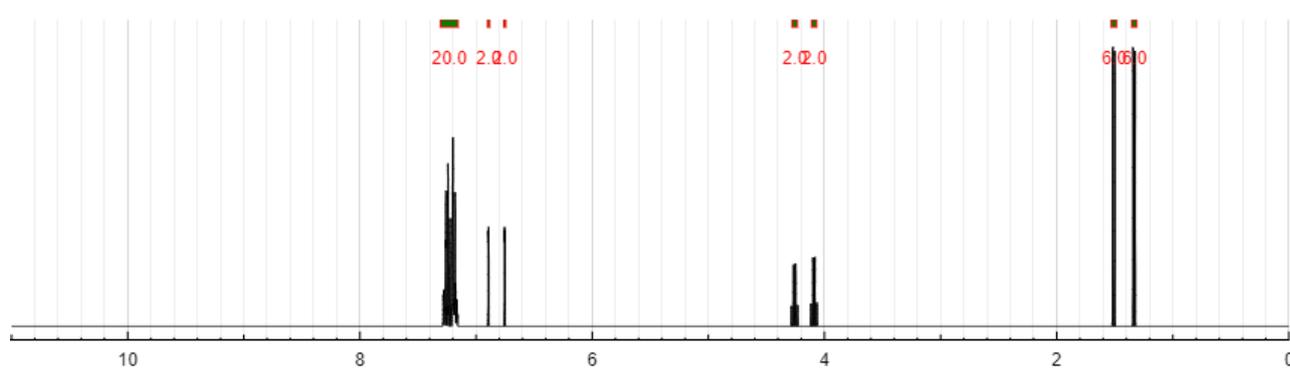


Рисунок 3.3 – ИК-спектр бис-[3,5-ди- α -метилбензил-2-гидроксифенил]-дисульфида

Бис-[3,5-ди- α -метилбензил-4-гидроксифенил]-дисульфид (**7d**). К 60,4 г 2,6-ди-(α -метилбензил)фенола, растворенного в CCl_4 , в течение 1 часа в атмосфере

азота при 15°C по каплям добавляли 14 г S₂Cl₂, которые предварительно растворили в CCl₄. После перемешивания раствора в течение 1 часа, отогнали растворитель. Остаток очищали хроматографированием, через колонку, наполненную силикагелем (элюент-бензол).

Выход: 93%; n_D²⁰ 1,6423; d₄²⁰ 1,1723.

Найдено, %: С 78,76, Н 6,20, S 10,1; C₄₄H₄₂O₂S₂

Вычислено, %: С 79,29; Н 6,3, S 9,60.

Спектр ЯМР ¹H δ, м.д. (J, Гц): δ 1.50 (12H, d, J = 6.6 Hz), 4.29 (4H, q, J = 6.6 Hz), 6.96 (4H, d, J = 2.8 Hz), 7.16-7.31 (20H, 7.26 (dddd, J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5 Hz), 7.19 (dddd, J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5 Hz), 7.21 (tt, J = 7.7, 1.3 Hz)) (Рисунок 3.4).

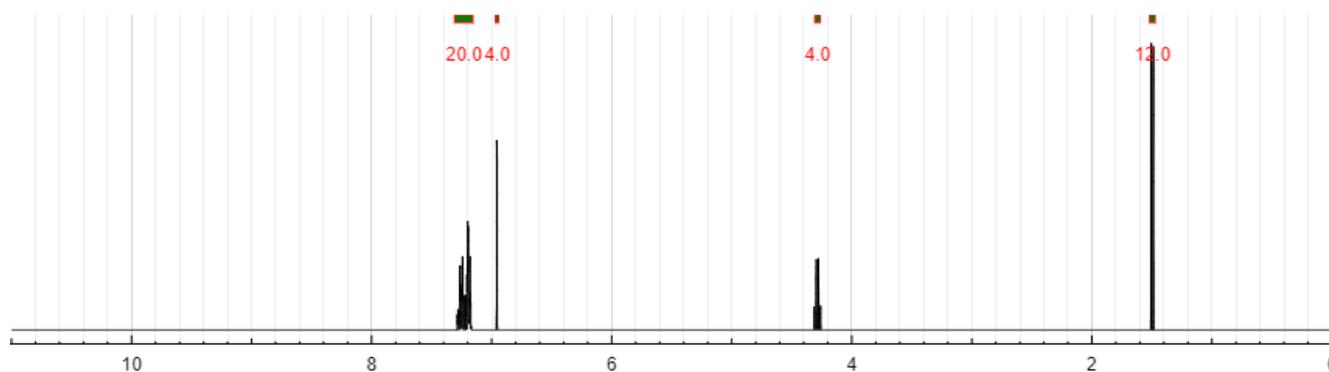


Рисунок 3.4 – ИК-спектр бис-[3,5-ди-α-метилбензил-4-гидроксифенил]-дисульфида

Бис-[3,5-ди-α-метилбензил-2-гидрокси-фенилтио]селенид (**10a**). К раствору 6,6 г 2-гидрокси-3,5-ди-α-метилбензил-фенилтиола в 20 мл обезвоженного диоксана при перемешивании по каплям прибавляли раствор 1,1 г SeO₂ в 100 мл метанола при 10°C в течение 2 часов. Реакционная смесь затвердевает ниже 20°C в массу темно-коричневого цвета. Получили мелкие кристаллы красного цвета, которые очищали перекристаллизацией из хлороформа.

Выход: 68%, T_{пл} (из хлороформа) =70-72°C.

Найдено, %: С 70,43, Н 5,23, S 8,31 C₄₄H₄₂O₂S₂Se

Вычислено, %: С 70,87; Н 5,63; S 8,59.

Спектр ЯМР ^1H δ , м.д. (J , Гц): δ 1.31-1.35 (6H, 1.33 (d, $J = 6.7$ Hz), 1.33 (d, $J = 6.7$ Hz)), 1.48-1.53 (6H, 1.50 (d, $J = 6.9$ Hz), 1.50 (d, $J = 6.9$ Hz)), 4.06-4.11 (2H, 4.08 (q, $J = 6.7$ Hz), 4.08 (q, $J = 6.7$ Hz)), 4.23-4.27 (2H, 4.25 (q, $J = 6.9$ Hz), 4.25 (q, $J = 6.9$ Hz)), 6.55-6.57 (2H, 6.56 (d, $J = 1.1$ Hz), 6.56 (d, $J = 1.1$ Hz)), 6.88-6.90 (2H, 6.89 (d, $J = 1.1$ Hz), 6.89 (d, $J = 1.1$ Hz)), 7.16-7.31 (20H, 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.21 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.1, 0.5$ Hz), 7.21 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.1, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz), 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz)) (Рисунок 3.5).

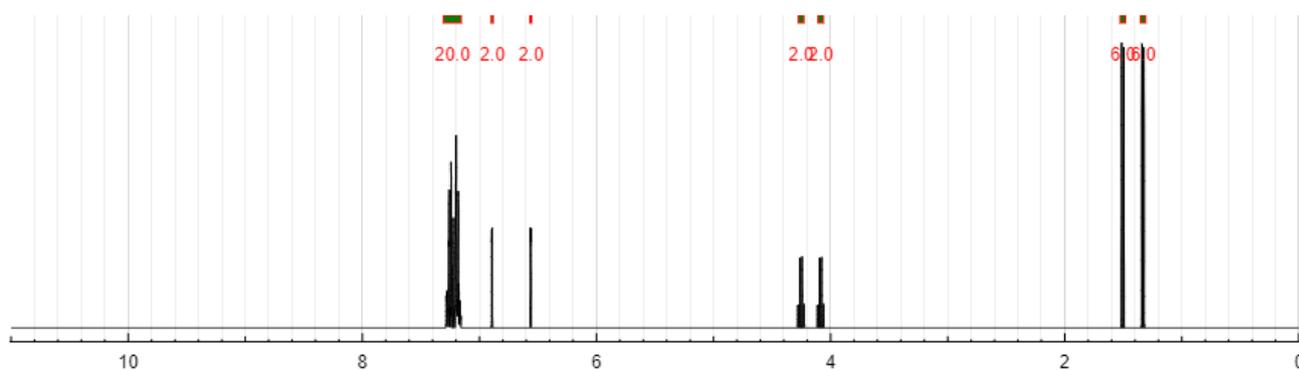


Рисунок 3.5 – ИК-спектр бис-[3,5-ди- α -метилбензил-2-гидрокси-фенилтио]селенида

Бис-[3- α -метилбензил-5-метил-2-гидрокси-фенилтио]селенид (**10b**). К раствору 6,6 г 2-гидрокси-3- α -метилбензил-5-метил-фенилтиола в 20 мл обезвоженного диоксана при перемешивании по каплям прибавляли раствор 1,1 г SeO_2 в 100 мл метанола при 10°C в течение 1,5 час. Реакционная смесь затвердевает ниже 20°C в массу темно-коричневого цвета. Получили мелкие кристаллы коричневого цвета, которые очищали перекристаллизацией из хлороформа.

Выход: 65% $T_{\text{пл}}$ (из хлороформа) = $69-70^\circ\text{C}$.

Найдено, %: С 63,12; Н 5,02; S 10,88. $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{S}_2\text{O}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: С 63,69; Н 5,35; S 11,32.

Спектр ЯМР ^1H δ , м.д. (J , Гц): δ 1.31 (6H, d, $J = 6.9$ Hz), 2.30 (6H, s), 4.25 (2H, q, $J = 6.9$ Hz), 6.80-6.83 (4H, 6.82 (d, $J = 1.1$ Hz), 6.81 (d, $J = 1.1$ Hz)), 7.15-7.31 (10H, 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz)) (Рисунок 3.6).

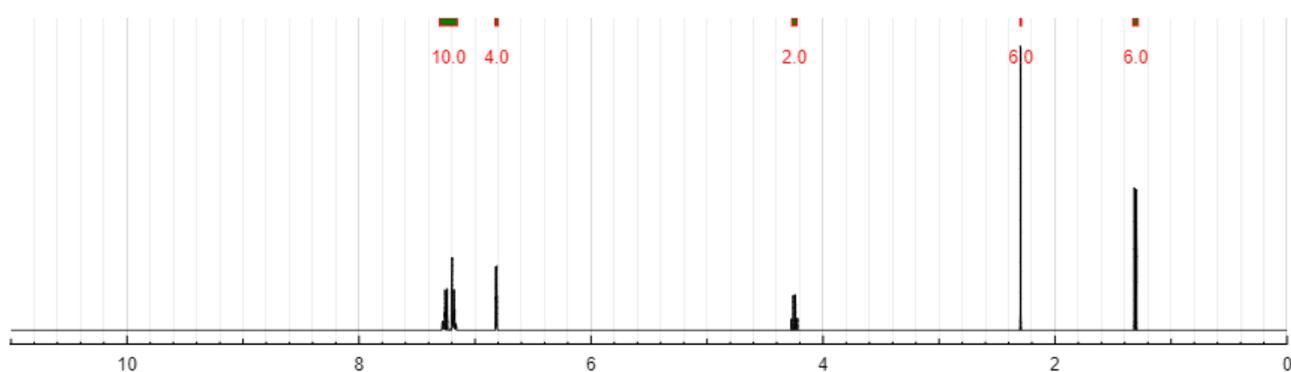


Рисунок 3.6 – ИК-спектр бис-[3- α -метилбензил-5-метил-2-гидрокси-фенилтио]селенида

Бис-[3,5-ди- α -метилбензил-4-гидрокси-фенилтио]селенид (**10c**). К раствору 6,6 г 4-гидрокси-3,5-ди- α -метилбензилфенилтиола в 20 мл обезвоженного диоксана при перемешивании по каплям прибавляли раствор 1,1 г SeO_2 в 100 мл метанола при 10°C в течение 2 час. Реакционная смесь затвердевает ниже 20°C в массу темно-коричневого цвета. Получили мелкие кристаллы коричневого цвета, которые очищали перекристаллизацией из хлороформа.

Выход: 65% $T_{\text{пл}}$ (из хлороформа) = $69-70^\circ\text{C}$.

Найдено, %: C 70,51, H 5,31, S 8,47 $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{S}_2\text{Se}$.

Вычислено, %: C 70,87; H 5,63; S 8,59.

Спектр ЯМР ^1H δ , м.д. (J , Гц): δ 1.49 (12H, d, $J = 6.6$ Hz), 4.28 (4H, q, $J = 6.6$ Hz), 6.79 (4H, d, $J = 2.8$ Hz), 7.16-7.31 (20H, 7.26 (dddd, $J = 7.8, 7.7, 1.9, 0.5$ Hz), 7.19 (dddd, $J = 7.8, 1.3, 1.2, 0.5$ Hz), 7.18 (tt, $J = 7.7, 1.3$ Hz)) (Рисунок 3.7).

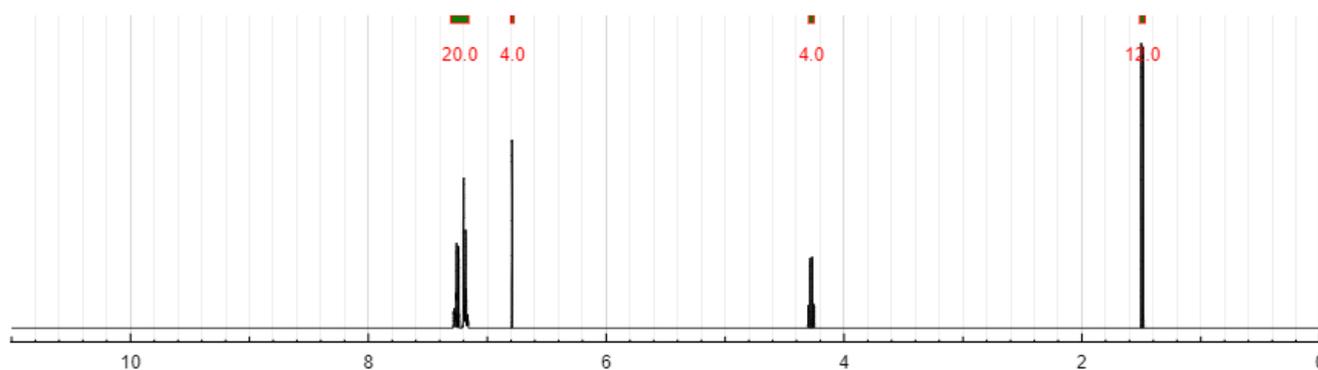


Рисунок 3.7 – ИК-спектр бис-[3,5-ди- α -метилбензил-4-гидрокси-фенилтио]селенида

В ИК-спектрах исследуемых соединений полосы поглощения в диапазоне 840-880 см^{-1} характеризуют 1,2,3,5-замещения в ароматическом кольце, узкая полоса в области 3450 см^{-1} характеризует наличие экранированной ОН-группы. Слабая полоса в области 665 см^{-1} соответствует колебанию С–S связи [90, 208, 210-215].

3.5 Расчет основных геометрических и электронных параметров исследуемых дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов с α -метилбензильными заместителя

Квантово-химические расчеты проводили в программном пакете FireFly (PC-GAMESS) v.8.2.0 на основе GAMESS (US) [44].

Расчеты осуществляли гибридным методом B3LYP с использованием базисного набора 6-31+G(d,p). Сочетание гибридного метода B3LYP с данным базисным набором дает хорошие сходимости с экспериментальными данными для оптимизации геометрии фенолов и органических сульфидов, а также для полядерных ароматических систем с данными по рентгеноструктурному анализу. Кроме того, данный метод является намного более эффективным, чем

неэмпирические методы расчета высокой точности при сопоставимости сходимостей. Расчеты представлены для веществ в газовой фазе.

Наиболее распространенными антиокислительными присадками являются ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы различного строения. Они прерывают цепь окисления, легко отдавая атом водорода гидроксильной группы радикалам, тем самым дезактивируя их.

Повысить эффективность фенольных антиокислителей можно замещением алкильных групп: двух в *o*-положении и одной в *p*-положении. Значительно этот эффект проявляется, если *o*-заместителями являются третичные алкильные группы, а *p*-заместителем — первичная алкильная группа. Очень часто в качестве антиокислительной присадки к маслам используют 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (ионол (Рисунок 3.8)).

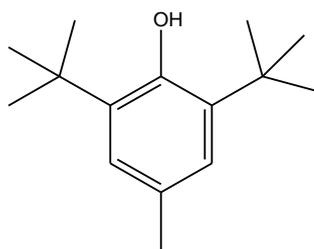


Рисунок 3.8 – Структура ионола, применяемого в качестве антиокислителя

Эффективность пространственно-затрудненных фенолов обусловлена наличием объемных заместителей в *o*-положениях, оптимально экранирующих водород ОН—группы и, соответственно, малой активностью феноксильного радикала, образующегося из ингибитора в реакции с пероксидными радикалами.

Целесообразность введения атомов серы в молекулы присадок обусловлена особенностью ее электронной структуры. При ее взаимодействии с металлической поверхностью деталей двигателя происходит модифицирование (изменение структуры) последней, и за счет образования защитных пленок обеспечиваются противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства указанных соединений в маслах.

Как следует из названия, серосодержащие производные пространственно затрудненных фенолов должны иметь в своей структуре фенольный фрагмент, объемные алкильные заместители и дисульфидный мостик. Алкильные заместители должны находиться в *o*-положении в бензольном кольце по отношению к гидроксильной группе для эффективного ее экранирования (Рисунок 3.9). Как правило, в качестве заместителей используют третбутильные радикалы.

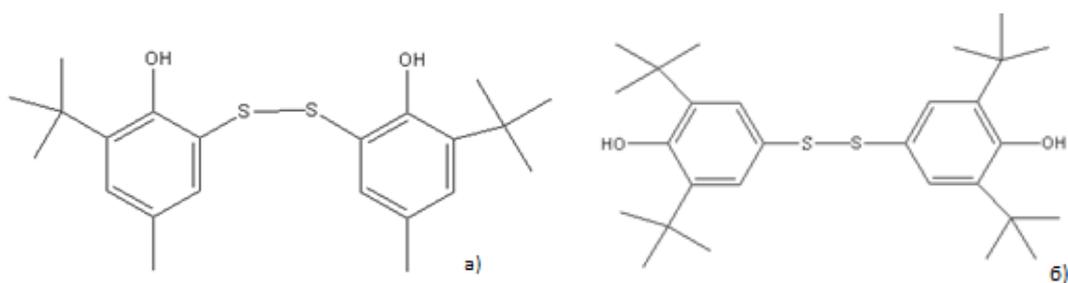


Рисунок 3.9 — Структура пространственно затрудненных трет-бутил-фенолов с дисульфидным мостиком в *o*- (а) и *p*-положениях (б)

Нами установлено, что эффективное экранирование гидроксильной группы в замещенных фенолах, наряду с широко применяемыми третбутильными радикалами, можно осуществлять введением в *o*-положения молекулы фенола α -метилбензильных групп (Рисунок 3.10).

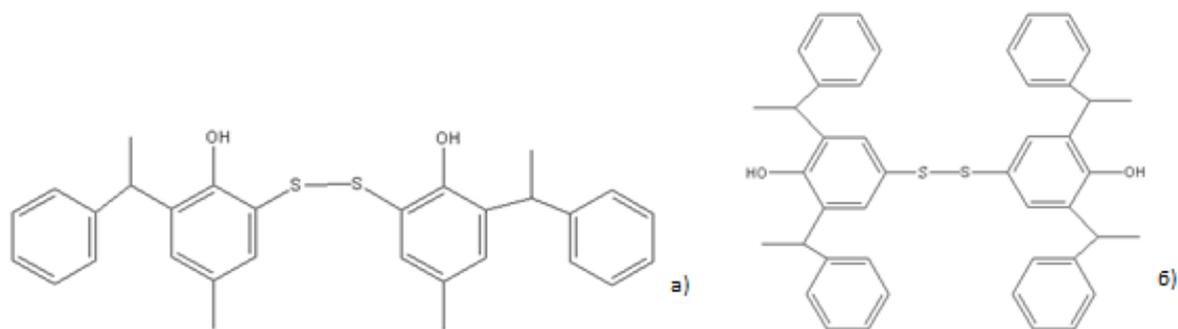


Рисунок 3.10 — Структура пространственно затрудненных α -метилбензил-фенолов с дисульфидным мостиком в *o*- (а) и *p*-положении (б)

В пространственно-затрудненные фенолах, содержащих объемные радикалы в *o*-положении, происходит отклонение гидроксильной группы от плоскости ароматического кольца из-за больших пространственных препятствий, то есть гидроксильная группа перестает быть копланарной ароматическому кольцу.

Нарушение данного сопряжения приводит к резкому изменению физико-химических свойств по сравнению с фенолами. Стерические затруднения, вызванные объемными заместителями, препятствует нормальному вращению гидроксильной группы вокруг связи С—О, повышая барьер вращения.

Таким образом, особенность строения пространственно-замещенных фенолов заключается в том, что, хотя у них сохраняется сопряжение π -электронов ароматического кольца с *p*-электронами атома кислорода, система связей С—О—Н подвергается некоторым деформациям, при этом появляется некоторый барьер вращения (заторможенное вращение) гидроксильной группы вокруг связи С—О.

Введение алкильных радикалов в *o*-положения фенолов приводит к резкому снижению кислотности за счет положительного индуктивного эффекта (I^+) и нарушения копланарности ароматического кольца и гидроксильной группы, а также за счет пространственного затруднения сольватации образующегося аниона, за счет чего снижается его стабильность.

Кроме того, наличие алкильных заместителей приводит к снижению дипольного момента по сравнению с фенолом. Так же стерические затруднения влияют и на сорбционные свойства. Так, увеличение объема заместителей приводит к ухудшению сорбционных свойств фенолов, что видно по хроматографическому поведению пространственно-затрудненных фенолов.

Показано, что пространственно-затрудненные фенолы (и получающиеся из них феноксильные радикалы) можно считать эффективными ингибиторами процессов окисления органических веществ, так как они в полной мере удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к сильным антиоксидантам. Такие фенолы легко вступают в реакцию с радикалами $ROO\cdot$ (по реакции 7) и прерывают цепь окисления (Рисунок 3.11).

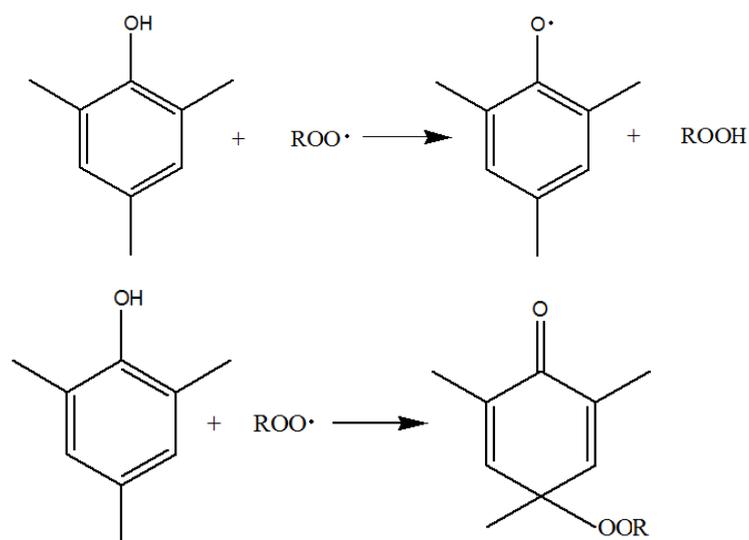


Рисунок 3.11 — Механизм ингибирующего действия пространственно-затрудненных фенолов

Структура пространственно-затрудненных фенолов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления, и полярность гидроксильной группы. При увеличении объема алкильных радикалов в *o*-положениях возрастает степень пространственного экранирования феноксильных радикалов, и, тем самым, их стабильность увеличивается.

Введение в *p*-положение молекулы пространственно-затрудненного фенола электронодонорных заместителей увеличивает его антиокислительную эффективность, введение же электроноакцепторных — уменьшает. Электронодонорная способность алкильных радикалов в *p*-положении возрастает с удлинением цепи, однако, несмотря на это, показано, что наибольшая стабилизирующая активность присуща алкилфенолам с метильным радикалом в *p*-положении. Следовательно, активность алкилфенолов зависит и от иных факторов. Предполагается, что продукты превращения первичных феноксильных радикалов при окислении так же играют определенную роль.

Следует учитывать, что при использовании 2,6-дитретбутилфенолов в качестве ингибиторов окисления, продукты рекомбинации феноксильных

радикалов сами способны реагировать с ROO• и также являются ингибиторами (реакция 8). Подобные процессы особенно характерны для 4-алкил-2,6-ди-третбутил-фенолов.

Большое значение имеет тот факт, что многие стабилизаторы ряда пространственно-затрудненных фенолов в смеси с другими ингибиторами способны проявлять синергический эффект.

Под этим эффектом понимают резкое увеличение эффективности смеси двух ингибиторов по сравнению с суммой эффективностей каждого из них в отдельности. Введение атомов серы, азота и фосфора в состав пространственно затрудненных фенолов является одним из эффективных методов.

Геометрия исследуемых соединений **7a-7d**, **10a-10c** была оптимизирована методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p) в программе FireFly.

Входной файл расчетов:

```

-----
$CONTRL MAXIT=10000 COORD=unique EXETYP=runINTTYP=hondo ICUT=11
ITOL=30DFTTYP=b3lyp RUNTYP=optimize $END
$STATPT NSTEP=1000 HSEND=.t. $END
$scfdirscf=.t. $END
$SYSTEM MEMORY=60000000 TIMLIM=52500 $END
$BASIS GBASIS=N31 NGAUSS=6 NDFUNC=1 NPFUNC=1
DIFFS=.true. $END
$DATA

```

На основе полученных данных были проанализированы структурные параметры исследуемых соединений **7a-7d**, **10a-10c** (Рисунок 3.12).

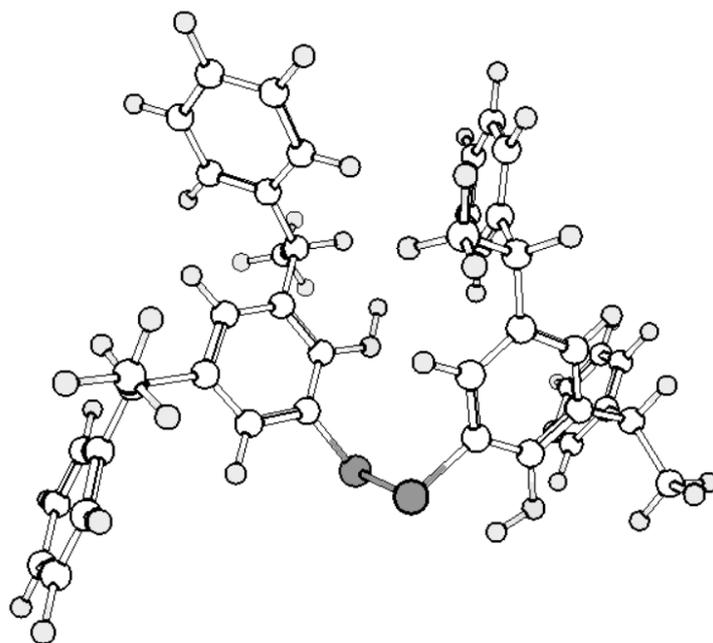


Рисунок 3.12 – Оптимизированная структура молекулы **10c**, визуализированная в программе ChemCraft

Для простоты визуализации информации о структуре выборочно были пронумерованы атомы в структурах пространственно затрудненных фенолов в соответствие со схемой А (Рисунок 3.13) для соединений **7a-7c**, **10a**, **10b** и схемой Б для соединений **7d**, **10c**.

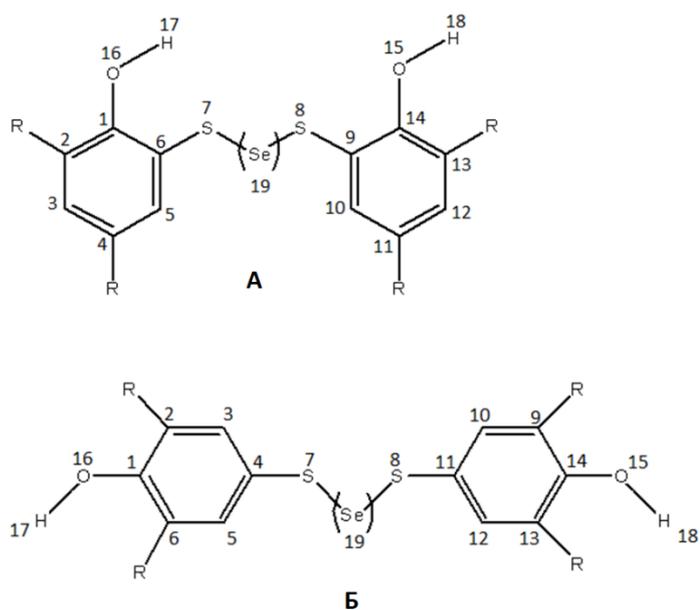


Рисунок 3.13 – Условная нумерация атомов для соединений **7a-7c**, **10a**, **10b** (А) и для соединений **7d**, **10c** (Б)

Структурные параметры соединений **7a-7d**, **10a-10c** представлены в Таблицах 3.2-3.9. Были проанализированы: длины связей О-Н гидроксильной группы, длины связей: О-С между атомом углерода бензольного кольца и атомом кислорода гидроксильной группы, S-S дисульфидной группы, C-S, между атомом углерода бензольного кольца и атомом серы дисульфидной группы, C-C между атомами углерода бензольного кольца; валентные углы между связями С-О и О-Н для гидроксильной группы и C-S и S-S для дисульфидной группы; парциальные заряды по Малликену для атомов О гидроксильной группы и S дисульфидной группы (Таблицы 3.2-3.9) [90, 209, 216-217].

Таблица 3.2 – Основные структурные и электронные параметры соединения **7a**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:				
Тип атомов	№№ атомов	r, Å	№№ атомов	r, Å
S-S	7-8	2.13901		
О-Н	16-17	0.97604	15-18	0.96764
О-С	16-1	1.35862	15-14	1.36084
С-S	6-7	1.78719	8-9	1.78666
С-С	1-2	1.41055	9-10	1.39897
С-С	2-3	1.39874	10-11	1.39043
С-С	3-4	1.39637	11-12	1.39552
С-С	4-5	1.39070	12-13	1.39818
С-С	5-6	1.40250	13-14	1.41094
С-С	6-1	1.41192	14-9	1.41140
Валентный угол между связями для атомов:				
Тип атомов	№№ атомов	φ, °	№№ атомов	φ, °
С-О-Н	1-16-17	109.626	14-15-18	111.747
С-S-S	6-7-8	105.729	7-8-9	104.170
Парциальные заряды по Малликену:				
	Атом (№)	Заряд	Атом (№)	Заряд
	О (16)	-0,566	О (15)	-0,554
	Н (17)	0,333	Н (18)	0,303
	S (7)	0,049	S (8)	-0,008

Таблица 3.3 – Основные структурные и электронные параметры соединения **7b**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:				
Тип атомов	№№ атомов	r, Å	№№ атомов	r, Å
S-S	7-8	2.14483		
O-H	16-17	0.97450	15-18	0.96509
O-C	16-1	1.35624	15-14	1.36268
C-S	6-7	1.78487	8-9	1.78509
C-C	1-2	1.40903	9-10	1.40084
C-C	2-3	1.39818	10-11	1.39304
C-C	3-4	1.40240	11-12	1.40249
C-C	4-5	1.39441	12-13	1.39596
C-C	5-6	1.40068	13-14	1.41387
C-C	6-1	1.41086	14-9	1.40845
Валентный угол между связями для атомов:				
Тип атомов	№№ атомов	φ, °	№№ атомов	φ, °
C-O-H	1-16-17	107.432	14-15-18	110.254
C-S-S	6-7-8	105.199	7-8-9	102.755
Парциальные заряды по Малликену:				
	Атом (№)	Заряд	Атом (№)	Заряд
	O (16)	-0,553	O (15)	-0,534
	H (17)	0,319	H (18)	0,284
	S (7)	-0,023	S (8)	0,063

Таблица 3.4 – Основные структурные и электронные параметры соединения **7c**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:				
Тип атомов	№№ атомов	r, Å	№№ атомов	r, Å
	1	2	3	4
	5			
S-S	7-8	2.13809		
O-H	16-17	0.97596	15-18	0.96625
O-C	16-1	1.35866	15-14	1.36454
C-S	6-7	1.78649	8-9	1.78833
C-C	1-2	1.41181	9-10	1.40022
C-C	2-3	1.39608	10-11	1.39399
C-C	3-4	1.40430	11-12	1.40068
C-C	4-5	1.39166	12-13	1.39687
C-C	5-6	1.40112	13-14	1.41302
C-C	6-1	1.40966	14-9	1.40993
Валентный угол между связями для атомов:				

Продолжение таблицы 3.4

Тип атомов	№№ атомов	$\varphi, ^\circ$	№№ атомов	$\varphi, ^\circ$
1	2	3	4	5
C-O-H	1-16-17	107.120	14-15-18	109.724
C-S-S	6-7-8	105.537	7-8-9	103.858
Парциальные заряды по Малликену:				
	Атом (№)	Заряд	Атом (№)	Заряд
	O (16)	-0,559	O (15)	-0,537
	H (17)	0,320	H (18)	0,277
	S (7)	-0,023	S (8)	0,069

Таблица 3.5 – Основные структурные и электронные параметры соединения **7d**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:				
Тип атомов	№№ атомов	$r, \text{Å}$	№№ атомов	$r, \text{Å}$
S-S	7-8	2.12880		
O-H	16-17	0.96942	15-18	0.96494
O-C	16-1	1.36671	15-14	1.37104
C-S	4-7	1.78890	8-11	1.78996
C-C	1-2	1.40967	9-10	1.39814
C-C	2-3	1.39374	10-11	1.40016
C-C	3-4	1.40107	11-12	1.39775
C-C	4-5	1.39940	12-13	1.39526
C-C	5-6	1.39807	13-14	1.41151
C-C	6-1	1.41135	14-9	1.40925
Валентный угол между связями для атомов:				
Тип атомов	№№ атомов	$\varphi, ^\circ$	№№ атомов	$\varphi, ^\circ$
C-O-H	1-16-17	110.007	14-15-18	109.697
C-S-S	4-7-8	105.972	7-8-11	105.769
Парциальные заряды по Малликену:				
	Атом (№)	Заряд	Атом (№)	Заряд
	O (16)	-0,569	O (15)	-0,563
	H (17)	0,299	H (18)	0,305
	S (7)	0,014	S (8)	0,015

Таблица 3.6 – Основные структурные и электронные параметры соединения **10a**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:					
Тип атомов	№№ атомов	г, Å	№№ атомов	г, Å	
Se-S	7-19	2.29091	8-19	2.19118	
O-H	16-17	0.97207	15-18	0.96857	
O-C	16-1	1.35911	15-14	1.37757	
C-S	6-7	1.77554	8-9	1.80291	
C-C	1-2	1.41012	9-10	1.39129	
C-C	2-3	1.39680	10-11	1.39864	
C-C	3-4	1.40402	11-12	1.39802	
C-C	4-5	1.39183	12-13	1.40076	
C-C	5-6	1.40327	13-14	1.40348	
C-C	6-1	1.40896	14-9	1.40391	
Валентный угол между связями для атомов:					
Тип атомов	№№ атомов	φ, °	№№ атомов	φ, °	
C-O-H	1-16-17	108.601	14-15-18	110.196	
C-S-Se	6-7-19	103.138	19-8-9	105.045	
Парциальные заряды по Малликену:					
Атом (№)	Заряд	Атом (№)	Заряд	Атом (№)	Заряд
Se(19)	-0,132	O (16)	-0,555	O (15)	-0,565
		H (17)	0,305	H (18)	0,263
		S (7)	0,043	S (8)	0,179

Таблица 3.7 – Основные структурные и электронные параметры соединения **10b**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:					
Тип атомов	№№ атомов	г, Å	№№ атомов	г, Å	
1	2	3	4	5	
Se-S	7-19	2.25225	8-19	2.19926	
O-H	16-17	0.97503	15-18	0.96508	
O-C	16-1	1.36231	15-14	1.37278	
C-S	6-7	1.78469	8-9	1.80520	
C-C	1-2	1.40843	9-10	1.39103	
C-C	2-3	1.39754	10-11	1.39943	
C-C	3-4	1.40150	11-12	1.39664	
C-C	4-5	1.39367	12-13	1.40054	
C-C	5-6	1.40271	13-14	1.40429	
C-C	6-1	1.40974	14-9	1.40484	
Валентный угол между связями для атомов:					

Продолжение таблицы 3.7

1		2		3		4		5	
Тип атомов		№№ атомов		φ, °		№№ атомов		φ, °	
C-O-H		1-16-17		109.274		14-15-18		109.994	
C-S-Se		6-7-19		105.644		19-8-9		105.165	
Парциальные заряды по Малликену:									
Атом (№)	Заряд	Атом (№)		Заряд		Атом (№)		Заряд	
Se(19)	-0,138	O (16)		-0,567		O (15)		-0,557	
		H (17)		0,305		H (18)		0,310	
		S (7)		0,083		S (8)		0,180	

Таблица 3.8 – Основные структурные и электронные параметры соединения **10с**, рассчитанные методом B3LYP с использованием базиса 6-31+G(d,p)

Длина связи между атомами:					
Тип атомов	№№ атомов	г, Å	№№ атомов	г, Å	
Se-S	7-19	2.25579	8-19	2.20007	
O-H	16-17	0.96973	15-18	0.96464	
O-C	16-1	1.36799	15-14	1.37562	
C-S	4-7	1.78265	8-11	1.80118	
C-C	1-2	1.41065	9-10	1.39687	
C-C	2-3	1.39237	10-11	1.39711	
C-C	3-4	1.39902	11-12	1.39018	
C-C	4-5	1.39780	12-13	1.39790	
C-C	5-6	1.39731	13-14	1.40913	
C-C	6-1	1.40923	14-9	1.40854	
Валентный угол между связями для атомов:					
Тип атомов	№№ атомов	φ, °	№№ атомов	φ, °	
C-O-H	1-16-17	109.778	14-15-18		
C-S-Se	4-7-19	101.568	19-8-11	106.679	
Парциальные заряды по Малликену:					
Атом (№)	Заряд	Атом (№)		Заряд	
Se(19)	-0,084	O (16)		-0,572	
		H (17)		0,295	
		S (7)		0,056	
		O (15)		-0,570	
		H (18)		0,307	
		S (8)		0,105	

Таблица 3.9 – Сравнение рассчитанных структурных параметров соединений **7a-7d, 10a-10c**

	7a		7b		7c		7d	
$r_{(O-H)}$, Å	0.967	0.967	0.974	0.965	0.975	0.966	0.969	0.964
z_H	-0,566	-0,554	-0,553	-0,534	-0,559	-0,537	-0,569	-0,563
z_O	0,333	0,303	0,319	0,284	0,320	0,277	0,299	0,305
z_S	0,049	-0,008	-0,023	0,063	-0,023	0,069	0,014	0,015
	10a		10b		10c			
$r_{(O-H)}$, Å	0.972	0.968	0.975	0.965	0.969	0.964		
z_H	-0,555	-0,565	-0,567	-0,557	-0,572	-0,570		
z_O	0,305	0,263	0,305	0,310	0,295	0,307		
z_S	0,043	0,179	0,083	0,180	0,056	0,105		

Представляет интерес рассмотрение длины связи O-H в гидроксильной группе $r_{(O-H)}$, поскольку длина связи имеет корреляцию с прочностью связи D_{OH} . При этом, чем больше длина связи, тем меньше ее прочность. Ввиду наличия корреляции между прочностью связи пространственно-затрудненных фенолов и их антиокислительной активностью, согласно структурным данным, можно ожидать большей антиокислительной активности в реакции взаимодействия с пероксидными радикалами $ROO\bullet$ для соединений с большей длиной связи $r_{(O-H)}$.

Видно (Таблица 4.8), что наибольшую длину связи O-H увеличивает в ряду соединений **7a-7c** и снова уменьшается для соединения **7d** в сульфидах. Следовательно, для сульфидов можно ожидать последовательное увеличение реакционной способности при взаимодействии с пероксидными радикалами $ROO\bullet$ в ряду соединений **7a-7c** и уменьшение – для соединения **7d**. При рассмотрении селенидов видно, что длины связи O-H примерно равны для соединений **10a, 10b** и уменьшаются при переходе к соединению **10c**. Следовательно, для соединений **10a** и **10b** можно ожидать сопоставимую реакционную способность с пероксидными радикалами, а для соединения **10c** она будет меньше.

В то же время, антиокислительная активность серосодержащих пространственно затрудненных фенолов по атому серы связана с разрушением гидропероксидов $ROOH$. Учитывая тот факт, что атом серы при этом подвергается окислению, можно предположить, что эта реакция будет идти эффективнее при

большей доступности электронов атома серы, а следовательно, при локализации на ней более отрицательного заряда. В этой связи представляет интерес и рассмотрение парциального заряда по Малликену на атоме серы. Можно заметить (Таблица 4.8), что парциальные заряды атома серы для соединений **7с** и **10а** имеют наименьшие значения. Следовательно, от этих соединений можно ожидать наибольшую реакционную способность в реакциях разрушения гидропероксидов ROOH. Примечателен тот факт, что оба эти соединения имеют схожие структуры с α -метилбензильными заместителями в *o*- и *n*-положении и сульфидной группой в *o*-положении фенола.

При соотнесении данных фактов, можно предположить, что соединения **7с** и **10а** будут иметь наибольшую антиокислительную эффективность, имея наибольшие реакционные способности и по гидроксильной и по сульфидной группам, что хорошо соотносится с экспериментальными данными.

3.6 Расчет основных параметров молекул антиокислительных присадок ряда 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола

Антиокислительные присадки играют важную роль в улучшении качества топлива и смазочных материалов. Их добавляют для замедления процессов окисления, протекающих в условиях длительного хранения и в топливной системе двигателя, для подавления каталитического действия активных металлов, ускоряющих эти процессы, диспергирования нерастворимых продуктов окисления и предотвращения их образования в топливе и смазочных материалах. В топливе, смазочных маслах и смазочно-охлаждающих жидкостях в процессе их транспортировки, перекачки и хранения протекают химические превращения, связанные с окислением нестабильных компонентов, содержащихся в них. В основном окисляемость смазочных материалов во время хранения может зависеть от их химического состава, условий хранения, очистки и метода их получения.

Интересом для изучения данных процессов послужили исследования, что для ингибирования процессов окисления, которые могут протекать в топливах и

смазочных материалах, эффективны органические соединения – Alk-производные одноатомных фенолов.

Геометрия молекул антиокислительных присадок уточнена в рамках теории B3LYP/6-31+G(d,p). Выбор именно этого метода и валентно-расщепленного базисного набора обусловлен хорошей сходимостью между результатами рентгеноструктурных исследований 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и выполненного нами квантово-химического расчета данного соединения (Рисунок 3.14). Частоты нормальных колебаний рассчитаны в гармоническом приближении этим же методом. Во всех случаях достижение минимума на поверхности потенциальной энергии молекул контролировали с помощью собственных значений Гессiana, которые были положительны.

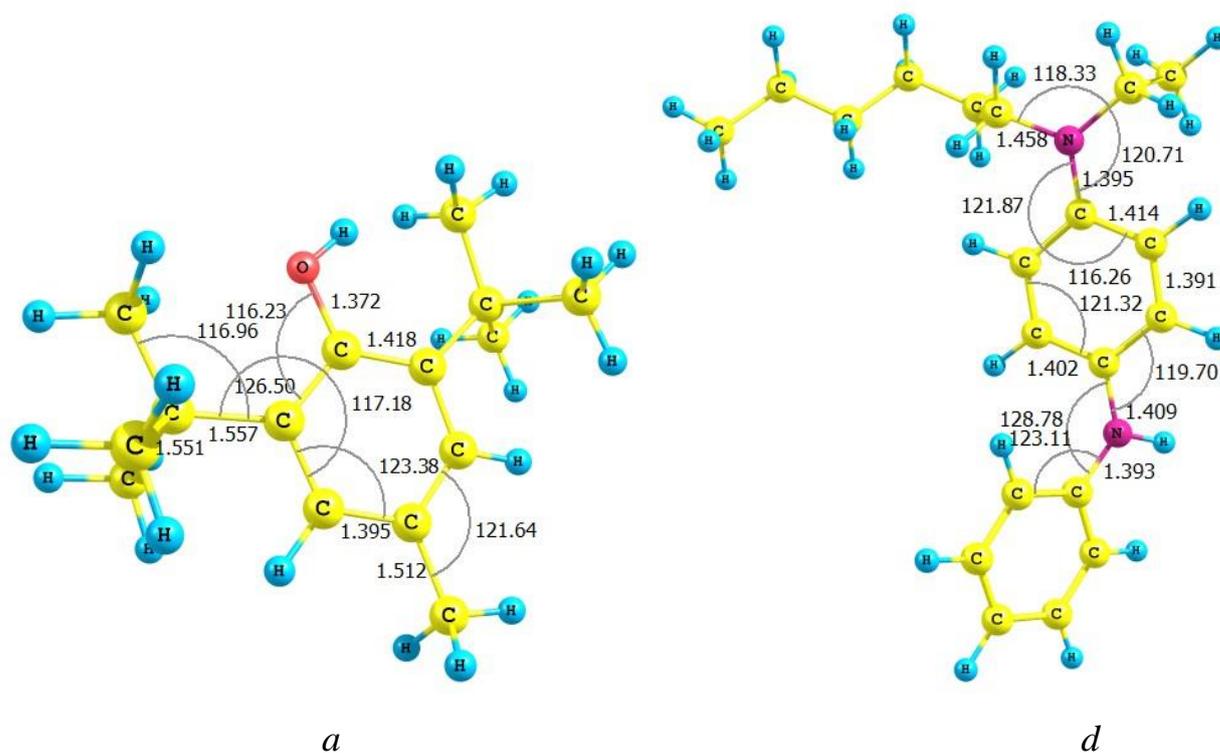


Рисунок 3.14 - Сопоставление структурных параметров 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола (*a*) и N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин (*d*) B3LYP/6-31+G(d,p)

Все расчеты выполнены с использованием программы GAMESS [44].

В качестве объектов исследования нами выбраны следующие антиокислительные присадки для реактивных топлив: 2,6-ди-*трет*-бутил-4-

метилфенол (*a*), 2,2'-метилден-бис-(4-метил-6-третбутилфенол) (*b*), 4-(N,N-диметиламинометилден)-2,6-ди-трет-бутилфенол (*c*), N-(2-этилгексил)-N'-фенил-1,4-фенилендиамин (*d*) (Рисунок 3.15) [218].

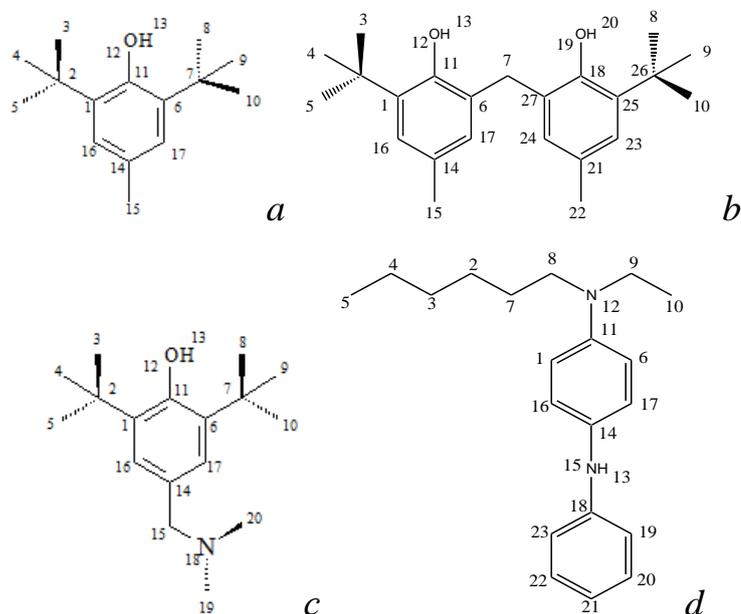


Рисунок 3.15 - Антиокислительные присадки для реактивных топлив:

a – Агидол-1; *b* – Агидол-2; *c* – Агидол-3; *d* – С-789.

Геометрические характеристики антиокислительных присадок приведены в Таблице 3.10. При сопоставлении геометрических параметров молекул наилучшая сходимость результатов наблюдается для метода B3LYP/6-31+G(d,p). Так, сравнение длины связи C₁—C₁₁, рассчитанной методом функционала плотности, с аналогичной длиной связи в ионоле, определенной методом РСА, дает разницу 0,003 Å. При аналогичном рассмотрении связей N₁₂—C₁₁, C₁₅—N₁₈, N₁₅—C₁₈ и C₁₉—N₁₈ и сравнении с результатами РСА наблюдается также хорошая сходимость (разница в длинах составляет 0,006, 0,001, 0,012 и 0,008 Å соответственно) [215, 218].

Таблица 3.10 – Геометрические параметры соединений **a-d** (расстояния в Å, углы в град.), рассчитанные в B3LYP/6-311+G(d, p)

№ соед	РАССТОЯНИЯ, Å												
	r(C ₁ – C ₁₁)	r(C ₁₁ – C ₆)	r(C ₆ – C ₁₇)	r(C ₁₇ – C ₁₄)	r(C ₁₄ – C ₁₆)	r(C ₁₆ – C ₁)	r(C ₁ – C ₂)	r(C ₂ – C ₃)	r(C ₁₄ – C ₁₅ (N ₁₅ [*]))	r(C ₁₁ – O ₁₂ (N ₁₂ [*]))	r(C ₆ – C ₇)	r(C ₁₅ – N ₁₈ (N ₁₅ – C ₁₈) [*])	r(N ₁₈ – C ₁₉)
<i>a</i>	1.421	1.418	1.405	1.390	1.395	1.398	1.557	1.545	1.512	1.372	1.561	–	–
<i>b</i>	1.411	1.414	1.390	1.400	1.392	1.410	1.555	1.547	1.512	1.374	1.513	–	–
<i>c</i>	1.417	1.422	1.401	1.392	1.392	1.401	1.557	1.545	1.517	1.371	1.561	1.465	1.45 7
<i>d</i>	1.414	1.414	1.391	1.401	1.402	1.392	–	–	1.409 [*]	1.395 [*]	–	1.393 [*]	–
УГЛЫ, град													
№ соед	∠C ₁ C ₁₁ O ₁₂ (∠C ₁ C ₁₁ N ₁₂ [*])	∠C ₁₁ O ₁₂ H ₁₃	∠C ₁ C ₂ C ₃	∠C ₁₁ C ₆ C ₇	∠C ₁ C ₁₁ C ₆	∠C ₁₁ C ₆ C ₁₇	∠C ₁₆ C ₁₄ C ₁₅ (∠C ₁₆ C ₁₄ N ₁₅ [*])	∠C ₁₄ C ₁₅ N ₁₈ (∠C ₁₄ N ₁₅ C ₁₈ [*])	∠C ₁₅ N ₁₈ C ₁₉ (∠N ₁₅ C ₁₈ C ₁₉ [*])	∠C ₁₁ C ₁ C ₂ C ₃	∠C ₁₅ C ₁₄ C ₁₇ C ₆ (∠N ₁₅ C ₁₄ C ₁₇ C ₆ [*])	∠N ₁₈ C ₁₅ C ₁₄ C ₁₆ (∠C ₁₈ N ₁₅ C ₁₄ C ₁₆ [*])	
<i>a</i>	116.23	109.7 1	116.9 6	127.6 1	121.6 5	117.1 3	121.00	–	–	59.2	-62.4	–	
<i>b</i>	125.14	110.2 9	116.2 3	120.3 9	121.2 9	119.2 8	121.52	–	–	60.4	-62.7	–	
<i>c</i>	116.41	109.5 9	116.8 5	127.4 1	121.7 8	117.1 7	121.46	113.39	111.9	60.0	-61.0	-44.5	
<i>d</i>	121.87 [*]	–	–	–	116.2 6	121.4 8	121.93 [*]	128.78 [*]	123.11 [*]	–	-62.2 [*]	-44.7	

В рассчитанных соединениях **a–b** структура ди-*t*-Bu-4-метилфенольного фрагмента практически остается равнозначной и влияние на структурные характеристики фенольных колец минимально в **b**. Два фенольных кольца в данном соединении расположены под диэдральным углом, равным 84° по отношению друг к другу. Отметим также, что структурные параметры указанного фрагмента в соединении **c** при этом отличаются. Подобные структурные изменения ди-*трет*-бутил-4-метилфенольного фрагмента объясняются присутствием группы –NH₂ [219, 220].

В соответствии с теорией валентных связей углы между связями должны составлять примерно 111–113°. Раскрытие ∠ССС является следствием

несвязанного отталкивающего взаимодействия между водородными атомами. В данных соединениях значения валентных углов значительно выше, поэтому большие деформации $\angle\text{ССС}$ приводят к возникновению сильного напряжения и повышенной реакционной способности. Во всех указанных соединениях две СН_3 -группы *трет*-бутильного фрагмента расположены по обе стороны ОН-фенильного кольца под углом $116.96\text{--}127.61^\circ$. Обнаружилось, что длины связи в *d* сильно увеличены, что, видимо, обусловлено влиянием алкильной цепи. Локализация же электронной плотности на атомах C_{18} , N_{12} , N_{15} их связи $\text{C}\text{--}\text{N}$ укорачивает.

Таблицы 3.11 и 3.12 содержат рассчитанные значения зарядов атомов по Малликену в рамках вышеуказанного метода. Использование заряда, как возможного дескриптора селективности атаки электрофильных и нуклеофильных частиц, позволяет сделать следующие выводы [90, 215, 219-220].

Таблица 3.11 - Значения зарядов (q) атомов по Малликену в соединениях *a-d*

№ соед.	C_1	C_{11}	C_6	C_{17}	C_{14}	C_{16}	C_2	C_3	$\text{O}_{12}(\text{N}_{12}^*)$	$\text{C}_{15}(\text{N}_{15}^*)$	$\text{N}_{18}(\text{C}_{18}^*)$
1	0.1549	0.1805	0.1474	- 0.1930	- 0.1388	- 0.1885	- 0.0496	- 0.3156	-0.5792	-0.4177	-
2	0.1518	0.2189	0.0735	- 0.1807	0.1410	- 0.1927	- 0.0386	- 0.4107	-0.5737	-0.4180	-
3	0.1533	0.1832	0.1440	- 0.1823	0.1107	- 0.1983	- 0.1983	- 0.3166	-0.5776	-0.1079	-0.4011
4	- 0.1478	0.3582	- 0.1426	- 0.1501	0.3158	- 0.1273	-	-	-0.5176*	-0.7158*	-0.1356*

Положение реакционных центров в жестких реагентах приближенно определяется зарядами на атомах. Электрофильной атаке, в первую очередь подвергаются атомы азота. В соединении *b* атомы кислорода перетягивают на себя электронную плотность атомов углерода как фенильного кольца, так и *трет*-бутилового фрагмента. Однако, наибольшее изменение распределения электронной плотности вызывает присутствие аминотетильной группы, что связано с электроотрицательностью атома азота. Максимальный отрицательный заряд сосредоточен на атоме $\text{N}_{15} = -0.7158$. Таким образом, атом азота – наиболее

вероятный центр электрофильной атаки. Все рассмотренные методы показывают, что реакционная способность атомов азота уменьшается в ряду $N_{15} > N_{12} > N_{18}$.

На атомах углерода сосредоточен положительный заряд, что указывает на высокую степень электронодефицитности молекулы, что не может позволить реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера дает возможным данное превращение. С другой стороны, электронодефицитность атома углерода делает их центром нуклеофильной атаки. Анализируя распределение зарядов и значений коэффициентов Фукуи $f^{(-)}$, можно предположить следующую последовательность селективности атаки нуклеофильными реагентами атомов углерода: $C_2 > C_{17} > C_{16}$.

Проанализируем свойства антиокислительных присадок по методу индексов реакционной способности. Как правило, при окислении электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) донора на низшую свободную молекулярную орбиталь акцептора, а при восстановлении захватывается низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО). ВЗМО и НСМО – редокс-орбитали, определяющие «химическое лицо» молекулы. Энергия НСМО всех четырех антиокислительных присадок отрицательна (Таблица 3.12). Следовательно, исследуемые соединения – электрофилы. Уровень ВЗМО расположен низко, поэтому молекулы трудно окисляются. Этим и определяется поведение исследуемых соединений при столкновении с другими молекулами в топливе [221-223].

Таблица 3.12 - Индексы реакционной способности антиокислительных присадок, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d, p)

№ соединения	ВЗМО, эВ	НСМО, эВ	η , эВ = $(\epsilon_{НСМО} - \epsilon_{ВЗМО})/2$	S , эВ ⁻¹ = $1/(2\eta)$	μ (D), Debye
<i>a</i>	-5.6028	-0.1361	2.7334	0.1829	1.9609
<i>b</i>	-5.4722	-0.1361	2.6681	0.1874	1.2428
<i>c</i>	-5.6382	-0.1497	2.7443	0.1822	1.7517
<i>d</i>	-4.4872	-0.1007	2.1933	0.2280	2.6315

ВЗМО исследуемых присадок дважды вырождены, следовательно, это жесткие реагенты. Реагент считается жестким, если энергетическая щель между ВЗМО и НВМО превышает 1 эВ.

Положение реакционных центров молекул определяется максимальной граничной плотностью электрона f_r на атоме r (3.1):

$$f_r = 2 \sum \sum c^*_{i\mu} c_{i\nu} \int \chi_{\mu}^* \chi_{\nu} dv + \sum \sum c^*_{i\mu} c_{i\nu} \int \chi_{\mu} \chi_{\nu} dv, \quad (3.1)$$

где $c_{i\mu}$, $c_{i\nu}$ - коэффициенты разложения граничной МО с номером i по АО χ_{μ} , χ_{ν} .

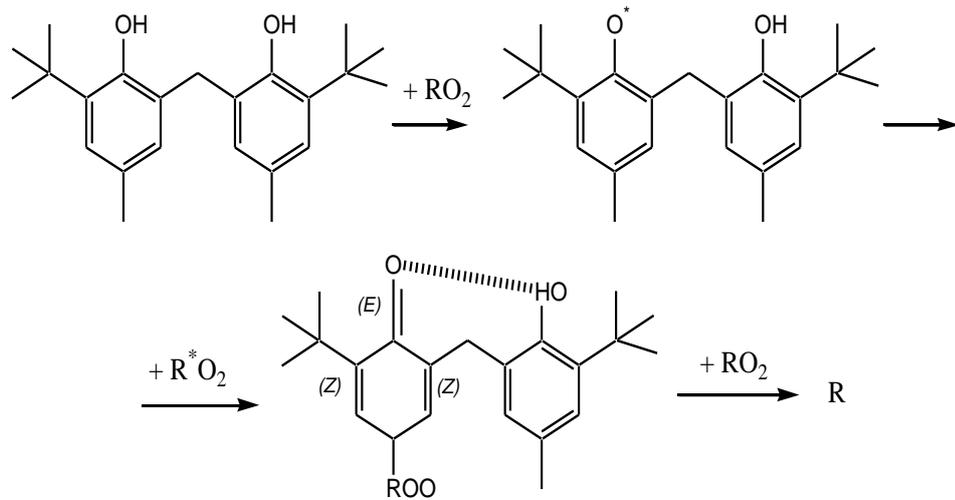
Реакционная способность молекул зависит от показателя μ . Учитывая, что исследуемые соединения обладают незначительной полярностью, то при их добавлении диэлектрические свойства не ухудшаются у топлива и смазочных материалов [224-226].

Замещенные фенолов как акцепторы пероксильных радикалов окисляющихся ОС нашли широкое применение как АО присадки к топливу и смазочным материалам (3.2, 3.3):



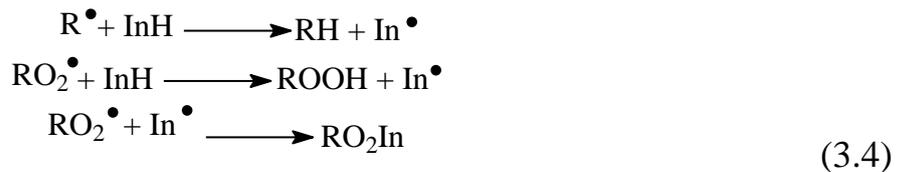
где PhO^{\bullet} – феноксильный радикал; ROOH – гидропероксид.

Уменьшение РС второй функциональной ОН-группы в b связано с образованием внутримолекулярной водородной связи между атомом водорода одной ОН-группы с электроотрицательным атомом кислорода другой. Поэтому наиболее реакционноспособными в реакциях радикального замещения будут фенолы, содержащие *o*-алкильные радикалы (Схема 3.4) [225-226]:



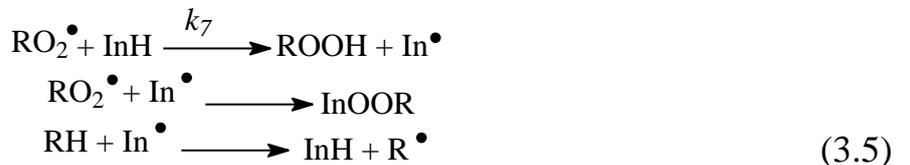
В аминосодержащих производных замещенных алкилфенолах имеются два реакционных аминосодержащих и фенольный центра, выполняющих АО функцию. Поэтому и ионол и аминозамещенные алкилфенолы имеют близкие показатели скорости обрыва цепи окисления k_7 , равные $k_7 = 2.7 \cdot 10^4$ моль/л·с.

Радикально-цепной механизм окисления связан с действием ингибиторов окисления. Радикалы взаимодействуют с ингибиторами окисления, в результате чего количество и концентрация радикалов уменьшается, что способствует торможению и прекращению цепной реакции (3.4):



где InH – ингибитор, RO_2^\bullet , R^\bullet — свободные радикалы.

Ингибиторы разлагаются на первичные и промежуточные продукты в зависимости от их строения (3.5):



Установлено, что In с гидропероксидом также может вступать в реакцию (3.6):



Известно, что если показатель $f \leq 1$, то ингибиторы обрывают одну цепь окисления реакции. Т.к. в *c* имеется две функциональные группы, то f будет немного $f > 1$. Ввиду вышеизложенного, ингибирующая активность аминосодержащих замещенных алкилфенолов будет зависима не только от химической связи между азотом и Ar-кольцом, но и от содержания атомов азота [11].

Также немаловажно учитывать влияние ингредиентов композиции при подавлении радикально-цепных окислительных процессов.

Так, при рассмотрении значений изменения энтальпии и энергии Гиббса реакций взаимодействия антиокислительных присадок с алкенами в рамках метода ВЗЛҮР/6-311+G(d, p) соединение *d* является самым стабильным [12], энтальпия его образования больше энтальпий образования других антиокислительных присадок.

Результаты расчета стандартных энтальпий образования указанных соединений с учетом термической поправки по реакциям (3.7-3.10) [13] приведены в Таблице 3.13 [218, 225].

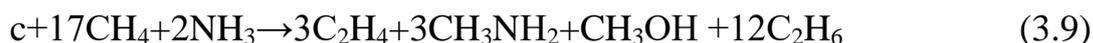


Таблица 3.13 - Сравнение значений энтальпий и энергий Гиббса реакций антиокислительных присадок, рассчитанные методами B3LYP/6-311+G(d, p)

№ реакции	$\Delta H_f^\circ(298.15\text{K}), \text{кДж/моль}$	$\Delta G(298.15\text{K}), \text{кДж/моль}$
<i>a</i>	-297.3	-296.4
<i>b</i>	-532.3	-532.1
<i>c</i>	-234.8	-223.2
<i>d</i>	-618.9	-615.5

Полученные результаты (Таблица 3.13) показывают, что самопроизвольная реакция при любых условиях возможна, т.к. ее энергия Гиббса намного меньше нуля. Исходя из термодинамических расчетов энтальпии реакций, наиболее устойчивым является соединение *d*, а наименее стабильным – *c* и *a*.

Исходя из вышенаписанного следует, что аминогруппа в данном случае повышает устойчивость соединения. Присутствие второго фенильного кольца вдвое повышает термодинамическую устойчивость молекулы *b* по сравнению с соединением *a*. Расчеты показали, что из-за присутствия в структуре атомов азота и 2-го фенильного кольца наиболее термодинамически устойчивое соединение — С-789 [209, 219-220].

В ходе анализа энергетических профилей реакций были получены следующие значения энергий активаций стадии переноса атома водорода (4) (Таблица 3.14).

Таблица 3.14 - Энергии активации стадии переноса атома водорода в исследуемых антиокислительных присадках

№ п/п	Соединение	$E_a,$ кДж/моль
1	<i>a</i>	10,7
2	<i>b</i>	15,1
3	<i>c</i>	11,2

Относительно небольшие значения энергий активаций можно объяснить с позиции теории триплетных возмущений. В рамках этой теории, энергия активации реакции радикального отрыва зависит от энергии несвязывающей орбитали

промежуточного состояния, которая также относительно мала ввиду того, что мала энергия связи О–О (88 кДж/моль, для сравнения, энергия связи С–С составляет 382 кДж/моль).

Получено, что наибольшую энергию активации в рассматриваемом типе реакций имеет соединение *b*, а наименьшую – соединение *a*. По энергетическому профилю реакции установлено, что чем меньше потенциальный барьер реакции, характеристикой которого является E_a , тем кинетически легче протекает реакция [13, 14]. Данное утверждение в явном виде отражено в уравнении Аррениуса, которое связывает явно кинетический параметр реакции – константу скорости реакции (k) с энергетическим параметром – энергией активации (E_a) (3.7):

$$k = k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3.7)$$

Полагая, что для сравниваемых одноподобных реакций ингибирования окисления пространственно-затрудненными фенолами значения предэкспоненциальных множителей (k_0) сопоставимы, можно по значениям E_a судить о скоростях этих реакций (3.8) [15-17]:

$$v_{ing} = k [Ing][Rad] \quad (3.8)$$

где $[Ing]$ – концентрация пространственно-затрудненного фенола, являющегося ингибитором, $[Rad]$ – концентрация свободных радикалов, нейтрализуемых в ходе реакции ингибирования.

На основе полученных данных, можно предположить, что изучаемые соединения расположатся в следующий ряд по увеличению антиокислительной активности по результатам кинетических данных: $d > c > a > b$.

Наименьшую активность соединения *b* можно объяснить, по-видимому, стерическими затруднениями сближения активных радикалов и пространственно-затрудненного фенола.

Наибольшая активность соединения *d*, вероятно, обусловлена тем, что данный пространственно-затрудненный фенол имеет электрон-донорные группы в *n*-положении, которая способствует протеканию реакции ингибирования, и при этом имеет меньшие стерические затруднения, чем соединение *b*.

Большие деформации валентного угла ($\angle C_{14}N_{15}C_{18}=128.78^\circ$, $\angle C_{16}C_{14}N_{15}=121.93^\circ$, $\angle N_{15}C_{18}C_{19}=123.11^\circ$), увеличение длины связи ($r(C_{14}-C_{16})=1.402$, $r(C_{17}-C_{14})=1.401$, $r(C_{14}-N_{15})=1.409 \text{ \AA}$) соединения С-789 приводят к возникновению сильного напряжения и, как следствие, к повышению его реакционной способности. Механизм действия ингибиторов окисления заключается в том, что они взаимодействуют с радикалами $ROO\cdot$ и $R\cdot$ через центры электрофильной атаки – для ионола и НГ-2246 через кислород, для ОМИ и С-789 через азот, вследствие чего концентрация радикалов уменьшается с прекращением цепной реакции.

Способность антиокислительных присадок эффективно тормозить окисление топливных фракций (195–315°C) (а также глубокоочищенных масел) объясняется тем, что находящиеся в них соединения почти полностью деактивируют образующиеся с малой скоростью радикалы, приводя к активному обрыву окислительных цепей в начале их зарождения, что продлевает индукционный период окисления фракции. По результатам исследований наибольшая установленная в исследовании эффективность ингибитора С-789 обусловлена:

- высокой активностью ингибитора в реакции с пероксидными радикалами,
- отсутствием для образующегося радикала реакций продолжения цепей окисления.

Добавление присадок к топливу в ходе окисления позволяет снизить расход кислорода на реакцию. Образование гидроперекисей при этом резко тормозится, а образовавшиеся гидроперекиси разрушаются. Присадки не способны ингибировать процесс окисления при введении их в топливо в развившейся автокаталитической стадии. Они оказываются сравнительно эффективными только при добавлении в исходное топливо перед началом окисления. При температурах

выше 160–180°C действие присадок быстро уменьшается и при более высоких температурах оно становится неэффективным [209, 220, 225-226].

3.7 Исследование бактерицидной и фунгицидной активности дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами

Антимикробные свойства соединений исследовались методом лунки на агаровой среде по ГОСТ 9.052-88 [75], ГОСТ 9.082-77 [76]. Для испытаний использовали чистые культуры следующих видов плесневых грибов и бактерий, распространенных в нефтепродуктах и являющихся агрессивными разрушителями последних:

Бактерии: *Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*.

Грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium resinae*, *Penicillium chrysogenum*, *Chaetomium globosum*.

Указанные микроорганизмы выращивали при температуре $28 \pm 2^\circ\text{C}$ в специально установленном термостате с 90-100% влажностью: грибы – в течение 5-7 суток, а бактерии – в течение 2-3 суток. В качестве питательной среды были использованы мясо-пептонный агар (МПА), а для грибов – сусло-агар (СА).

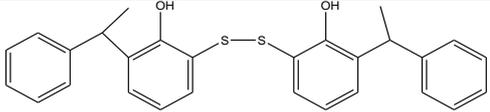
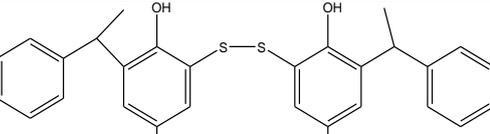
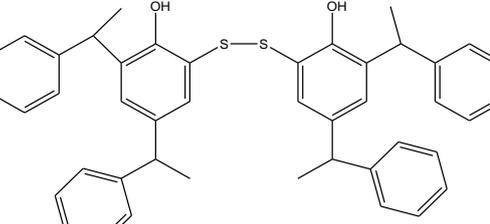
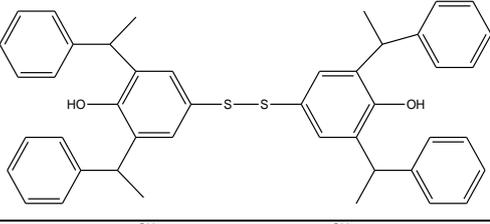
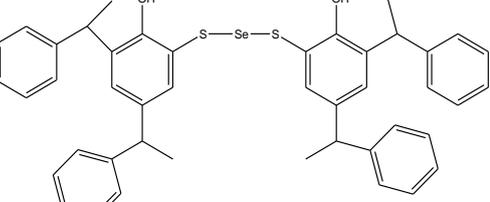
Для всех синтезированных соединений I-VII были изучены антимикробные свойства, для рассмотрения возможности их использования в качестве антимикробных присадок. Для этого были исследованы синтезированные соединения в концентрационном ряду 0,125-1% введенные в состав масла М-11.

Объектом сравнения был выбран 8-оксихинолин, вещество, применяемое в качестве антимикробной присадки для смазочных материалов [208, 210, 214].

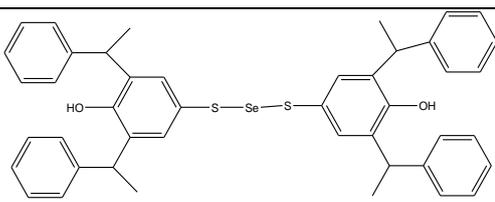
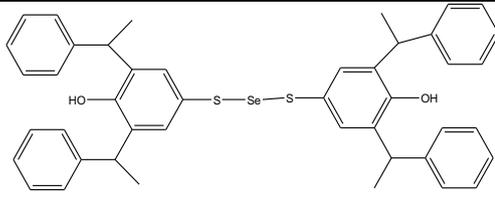
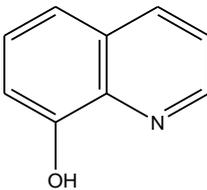
Для проведения испытаний были использованы культуры (чистые) бактерий (*Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium lacticolium*) и плесневых грибов (*Penicillium chrysogenum*, *Cladosporium resinae*, *Aspergillus niger*, *Chaetomium globosum*), являющиеся сильными биоразрушителями нефтепродуктов и

распространены в них. Рост тест-культур и зоны их угнетения оценивали в см. Результаты испытаний показаны в Таблице 3.15.

Таблица 3.15 – Антимикробные свойства масла М-11 с серосодержащими производными α -метилбензилфенолов

№	Соединения	Экспериментальные данные		
		Концентрация, %	Зона угнетения микроорганизмов вокруг лунки, см	
			Смесь бактерий МПА	Смесь грибов СА
1	2	3	4	5
1	 (7a)	0,5 0,25 0,125	1,4 – 1,6 1,0 – 1,2 0,8 – 1,0	2,4 – 2,6 2,0 – 2,2 1,6 – 1,8
2	 (7b)	0,5 0,25 0,125	2,0 – 2,2 1,4 – 1,6 1,0 – 1,0	2,4 – 2,6 1,8 – 2,0 1,4 – 1,6
3	 (7c)	1,0 0,5 0,25	1,6 – 1,8 1,4 – 1,4 + +	2,0 – 2,2 1,6 – 1,6 1,2 – 1,2
4	 (7d)	0,5 0,25 0,125	1,6 – 1,8 1,6 – 1,6 1,0 – 1,2	2,6 – 2,8 2,2 – 2,4 1,6 – 1,6
5	 (10a)	0,5 0,25 0,125	2,6 – 2,8 2,4 – 2,6 1,9 – 2,0	3,2 – 3,2 3,0 – 3,0 2,0 – 2,2

Продолжение таблицы 3.15

1	2	3	4	5
6	 (10b)	0,5 0,25 0,125	2,0 - 2,2 1,8 - 2,0 1,0 - 1,2	2,4 - 2,6 2,0 - 2,2 1,2 - 1,4
7	 (10c)	0,5 0,25 0,125	2,0 - 2,0 1,6 - 1,8 0,8 - 1,0	3,0 - 3,2 2,8 - 2,8 2,0 - 2,2
8	8-оксихинолин 	1,0 0,5 0,25	1,8 - 2,0 1,4 - 1,6 + _+	1,6 - 1,8 0,8 - 1,1 + +
9	Пентаэритритовое масло (ПЭЭ)	-	+ +	+ +

Примечание: + + - сплошной рост микроорганизмов

Для биоцида 8-оксихинолина, имеющего широкое применение при хранении масел, также представлены экспериментальные данные по антимикробным свойствам. Показано что при концентрации 0,25% он не подавляет рост как бактериальной, так и грибной микрофлоры, в то время как исследуемые соединения проявляют бактерицидную и фунгицидную активности даже при концентрации 0,125. Из Таблицы 3.15 видно, что эффективность бис[*n*-α-метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенилтио]селенидов заметно превышает эффективность бис[*n*-α-метилбензил-*m*-метил-2-гидроксифенил]-дисульфидов в подавлении микроорганизмов. Это позволяет судить о большей биологической активности селена по сравнению с серой в составе пространственно затрудненных фенолов [208, 210, 227].

Таким образом, высокая эффективность антимикробного действия исследуемых соединения объясняется сочетанием атомов S и Se в составе молекул пространственно затрудненных фенолов.

3.8 Установление зависимости биологической активности синтезированных дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами от рассчитанных значений энергетических параметров молекул

Для исследуемых соединений рассчитаны значения индекса электрофильности, исходя из полученных значений потенциалов ионизации и сродства к электрону (Таблица 3.16). По расчетным данным значение индекса глобальной электрофильности соединения **10a** имеет наибольшее значение, равное 2,016 эВ (3.9-3.14) [217, 228-230].

Таблица 3.16 – Молекулярные индексы реакционной способности серии –S-S- и –S-Se-S-содержащих бис-*n*-гидрокси-*m*- α -метилбензилфенолов, рассчитанные методом UB3LYP/6-311++G(d,p)

Соед.	IP, эВ	E _A , эВ	– μ , эВ	η , эВ	S	χ	ω , эВ	$\Delta\omega$, эВ
7a	5,908	1,722	3,815	4,186	0,119	3,815	1,738	1,494
7b	5,807	1,703	3,755	4,104	0,122	3,755	1,718	1,474
7c	5,916	1,75	3,833	4,166	0,12	3,833	1,763	1,519
7d	5,791	1,369	3,58	4,422	0,113	3,58	1,449	1,205
10a	5,823	2,014	3,919	3,809	0,131	3,919	2,016	1,772
10b	5,763	1,894	3,829	3,869	0,129	3,829	1,895	1,651
10c	5,524	1,731	3,628	3,793	0,132	3,628	1,735	1,491

где IP = –E(ВЗМО)

E_A = –E(НСМО)

η – индекс абсолютной химической жесткости (3.9)

$$\eta = IP - E_A \quad (3.9)$$

S – индекс абсолютной химической мягкости (3.10)

$$S = 1 / 2\eta \quad (3.10)$$

μ – электрохимический потенциал (3.11)

$$\mu = (IP + E_A) / 2 \quad (3.11)$$

χ – электроотрицательность (3.12)

$$\chi = (E(ВЗМО) + E(НСМО)) / 2 \quad (3.12)$$

ω – глобальный индекс электрофильности (3.13, 3.14)

$$\omega = \mu^2 / 2\eta \quad (3.14)$$

$$\Delta\omega = \omega - \omega_{\text{ФГ}} \quad (3.15)$$

На основании полученных результатов выявлена зависимость антимикробной активности синтезированных бис[*n*- α -метилбензил-*m*-метил-2-гидрокси-фенил]дисульфид(селенид)ов от значений их энергии граничных молекулярных орбиталей (Таблица 3.16) [215, 216, 229-230]. Данная зависимость представляет собой нелинейную функцию взаимосвязи антимикробной активности (АМА) от значений энергий высшей занятой и низшей свободной орбиталей (3.15):

$$\text{АМА} = a + bx_1^n + cx_2^n - dx_1^n x_2^n \quad (3.15)$$

где АМА – антимикробная активность;

a, *b*, *c*, *d* – коэффициенты;

x_1 – энергия ВЗМО;

x_2 – энергия НСМО.

Используя данные из Таблиц 3.15 и 3.16, методом множественной регрессии определили коэффициенты в уравнении (1): *a*, *b*, *c*, *d*. Таким образом, полученное уравнение имеет следующий вид (2 – для грибов, 3 – для бактерий):

$$\text{АМА} = 2.748 + 0.261x_1^2 + 4.273x_2^2 - 2.245x_1x_2 \quad (3.16)$$

$$\text{АМА} = 7.211 + 0.201x_1^2 + 4.362x_2^2 - 2.2447x_1x_2 \quad (3.17)$$

Исходя из полученных уравнений построены трехмерные графики функций (2) (Рисунок 3.16).

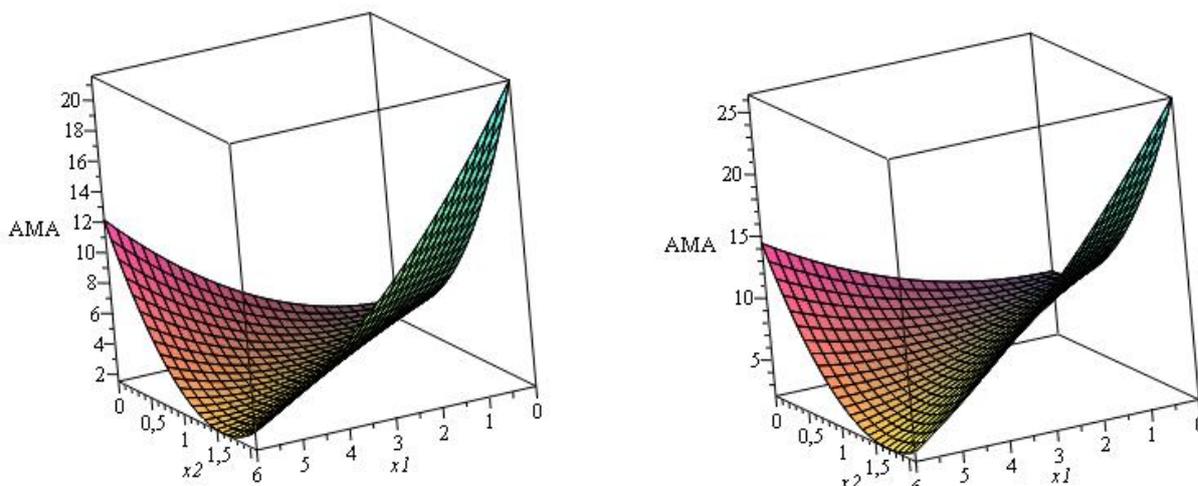


Рисунок 3.16 – Представление трехмерного графика функции

$$AMA = 2.748 + 0.261x_1^2 + 4.273x_2^2 - 2.245x_1x_2$$

$$AMA = 7.211 + 0.201x_1^2 + 4.362x_2^2 - 2.2447x_1x_2$$

Как показано в Таблице 3.16, с возрастанием значения индекса абсолютной химической жесткости биологическая активность соединения падает (соединения **7d** и **10b**). Рост жесткости молекулы определяется сопротивлением деформации из-за электрического поля и эффекта химических реакций. Можно точно сказать, что нельзя применять линейные модели, т.к. они недостаточно полно отражают данные эксперимента, о чем говорит величина коэффициента детерминации. Модель показывает, что величина изменения энергии нижней свободной орбитали (x_2) оказывает большее влияние на зону угнетения (y), чем изменение энергии верхней занятой орбитали (x_1). Об этом говорит величина коэффициента при x_2 в сравнении с коэффициентом x_1 . Следует отметить, что степень влияния изменения этих энергий на зону угнетения с использованием грибов более значима (коэффициенты уравнений для смеси грибов при x_1 и x_2 больше, чем аналогичные коэффициенты для смеси бактерий). Коэффициент детерминации возрастает при применении нелинейных моделей. Поэтому следует учитывать взаимное влияние изменения энергий нижней и верхних орбиталей – использование нелинейных моделей.

3.9 Изучение антиокислительной активности синтезированных гетероорганических соединений и выявление зависимостей между структурой и проявляемыми свойствами

3.9.1 Изучение антиокислительной активности серосодержащих пространственно затрудненных фенолов методом хемолюминисценции

Представляло интерес рассмотрение R_{OH} в гидроксильной группе соединений **7(a-d)** и **10(a-c)**, поскольку длина связи имеет корреляцию с прочностью связи D_{OH} . Ввиду наличия корреляции между прочностью связи замещенных пространственно-затрудненных фенолов и их антиокислительной активностью, согласно структурным данным, можно ожидать большей антиокислительной активности в реакции взаимодействия с пероксидными радикалами $ROO\bullet$ для соединений с большей R_{OH} (Таблица 3.17).

Таблица 3.17 – Полученные значения структурных параметров соединений **7(a-d)** и **10(a-c)**, рассчитанные методами B3LYP/6-31+G(d,p) и UB3LYP/6-311++G(d,p)

Соединение	R_{OH}		q_H		q_O		q_S	
7a	0.967	0.967	-0,566	-0,554	0,333	0,303	-0,008	0,049
7b	0.974	0.965	-0,553	-0,534	0,319	0,284	-0,023	0,063
7c	0.975	0.966	-0,559	-0,537	0,320	0,277	-0,023	0,069
7d	0.969	0.964	-0,569	-0,563	0,299	0,305	0,014	0,015
10a	0.972	0.968	-0,555	-0,565	0,305	0,263	0,043	0,179
10b	0.975	0.965	-0,567	-0,557	0,305	0,310	0,083	0,180
10c	0.969	0.964	-0,572	-0,570	0,295	0,307	0,056	0,105

Для дисульфидов R_{OH} увеличивается в ряду соединений **7a-7c** и снова уменьшается для соединения **7d** в сульфидов. Следовательно, для сульфидов можно ожидать последовательное увеличение реакционной способности при взаимодействии с пероксидными радикалами $ROO\bullet$ в ряду соединений **7a-7c** и уменьшение – для соединения **7d**. При рассмотрении селенидов видна аналогичная зависимость: R_{OH} примерно равны для соединений **10a**, **10b** и уменьшаются при

переходе к соединению **10c**. Следовательно, для соединений **10a** и **10b** можно ожидать сопоставимую реакционную способность с пероксидными радикалами, а для соединения **10c** она будет меньше.

В то же время, антиокислительная активность дисульфидов и селенидов связана действием серы на разрушение гидропероксидов ROOH. Учитывая тот факт, что атом серы при этом подвергается окислению, можно предположить, что эта реакция будет идти эффективнее при большей доступности электронов атома серы, а, следовательно, при локализации на ней более отрицательного заряда. Следовательно, от этих соединений можно ожидать наибольшую реакционную способность в реакциях разрушения гидропероксидов ROOH. Примечателен тот факт, что обе эти структуры имеют схожие особенности строения с α -метилбензильными заместителями в *o*- и *n*-положении и сульфидной группой в *o*-положении фенола.

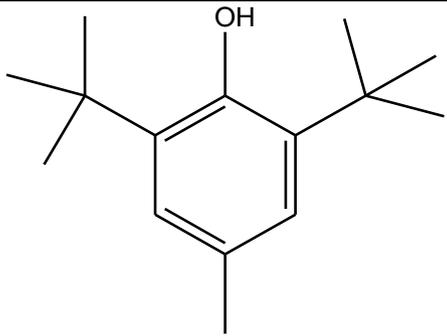
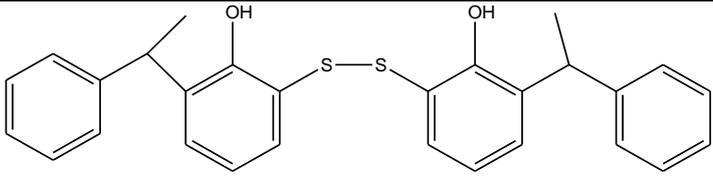
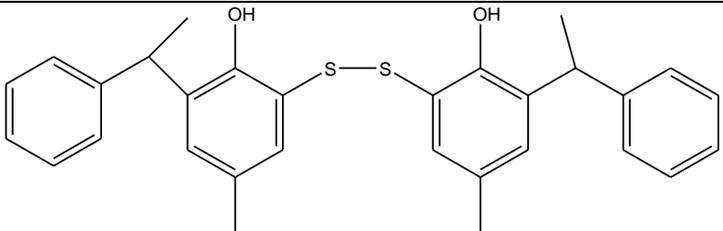
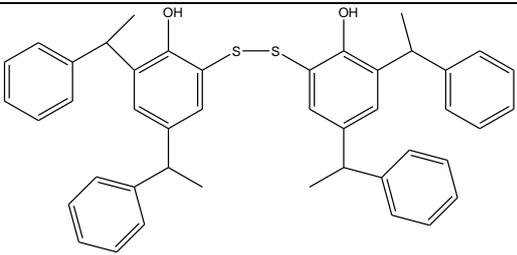
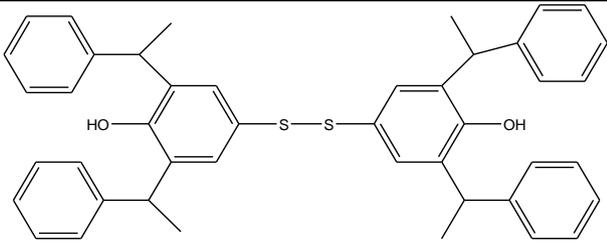
При соотнесении данных результатов, можно предположить, что соединения **7c** и **7d** будут иметь наибольшую антиокислительную эффективность, имея наибольшие реакционные способности и по гидроксильной и по сульфидной группам, что хорошо соотносится с экспериментальными данными.

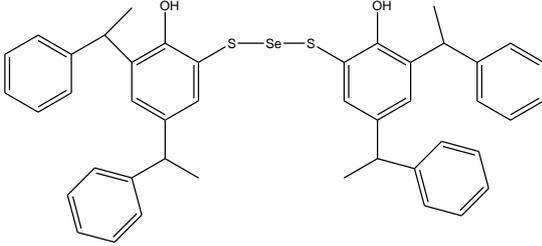
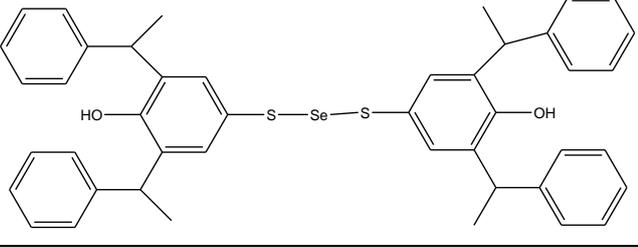
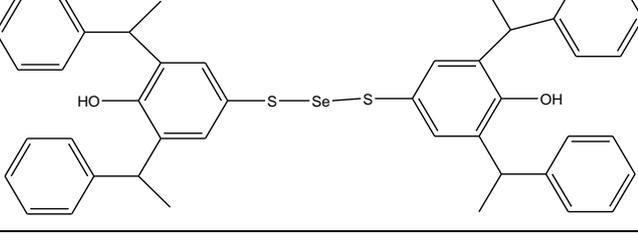
Для сравнения антиокислительной активности синтезированных S- и Se-содержащих α -метилбензилбисфенолов **7a-10c** исследована промышленная антиокислительная присадка Агидол-1 в аналогичных условиях. Антиокислительную эффективность синтезированных рассчитывали по соотношению пиков хемолуминисцентного свечения в вазелиновом масле в концентрациях 0,025–1% при 200°C. На основании полученных данных определяли относительную антиокислительную эффективность по формуле (3.17) (Таблица 3.18):

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{J}{J_0}\right) \cdot 100\% \quad (3.17)$$

где J/J_0 – соотношение площадей пиков суммарной интенсивности хемилуминесцентного свечения за время опыта при ингибированном и неингибированном окислении масла

Таблица 3.18 – Относительная антиокислительная эффективность S, Se-содержащих производных α -метилбензилфенола в вазелиновом масле (ВМ) по отношению пиков хемилюминисцентного свечения

№	Образцы	Экспериментальные данные	
		Концентрация, %	Эхе, %
1	2	3	4
		0,1 0,2 0,5 1,0	47 52 60 66
1	 (7a)	0,025 0,05 0,1 0,3 0,5 1,0	41 51 67 71 75 77
2	 (7b)	0,025 0,05 0,1 0,3 0,5 1,0	46 53 63 67 73 85
3	 (7c)	0,025 0,05 0,1 0,3 0,5 1,0	66 67 72 75 78 80
4	 (7d)	0,025 0,05 0,1 0,3 0,5 1,0	46 52 61 67 70 82

1	2	3	4
5	 <p style="text-align: right;">(10a)</p>	0,025	64
		0,05	68
		0,1	74
		0,3	78
		0,5	87
		1,0	90
6	 <p style="text-align: right;">(10b)</p>	0,025	68
		0,05	70
		0,1	76
		0,3	80
		0,5	82
		1,0	86
7	 <p style="text-align: right;">(10c)</p>	0,025	57
		0,05	62
		0,1	67
		0,3	73
		0,5	82
		1,0	88

По результатам исследований видно (Рисунок 3.17) [208, 210], что введение метильной группы в *n*-положение бензольного кольца пространственно затрудненного фенола приводит к увеличению антиокислительной эффективности. Так, эффективность соединения **7b** больше эффективности соединения **7a** в указанных условиях. Еще большее усиление антиокислительной эффективности наблюдается при введении в *n*-положение α -метилбензильной группы [228]. Из графика видно, что эффективность соединения **7c** больше, чем у вещества **7b**. Однако для соединения **7d**, имеющего дисульфидную группу в *n*-положении и две α -метилбензильные группы в *o*-положении, можно заметить меньшее проявление антиокислительной эффективности, чем для соединения **7c** и сопоставимое с эффективностью соединения **7b**. Это связано с двумя объемными α -метилбензильными заместителями в *o*-положении относительно гидроксильной группы, которые сильно экранируют ее, затрудняя тем самым реакцию с пероксидными радикалами.

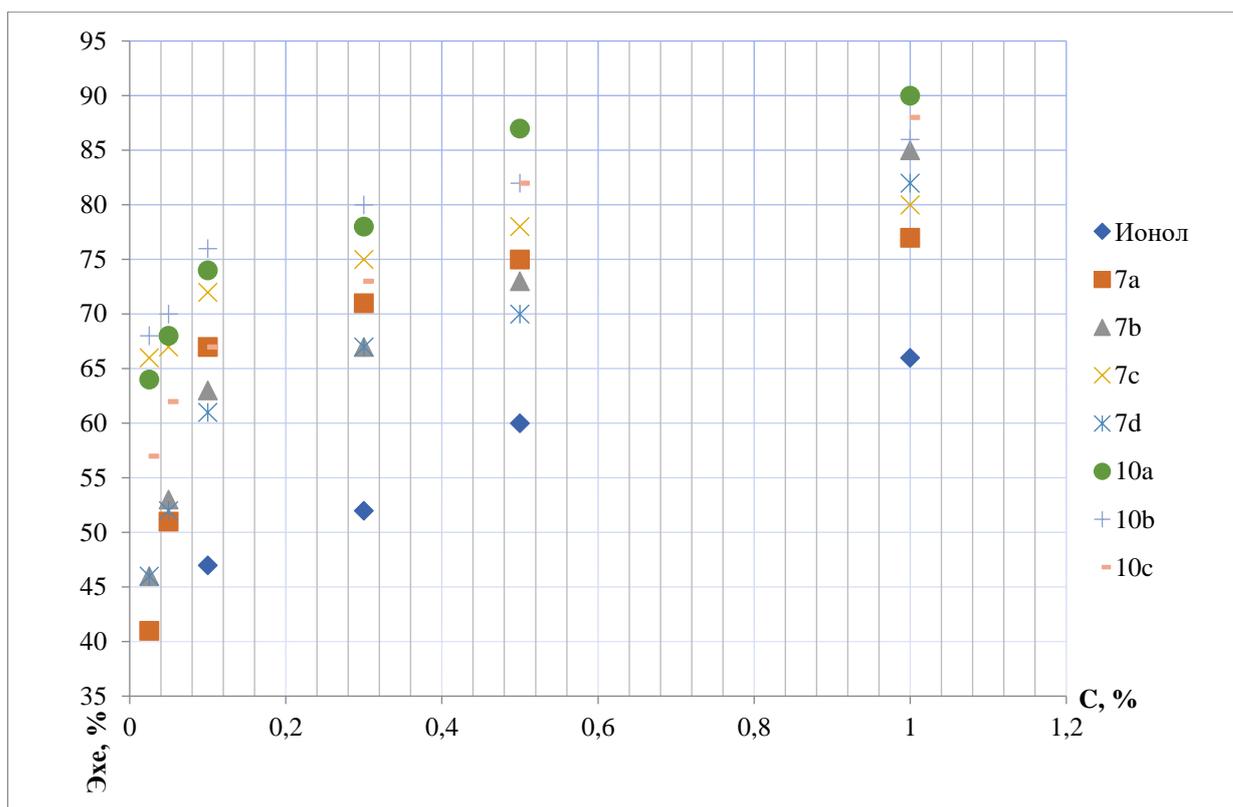


Рисунок 3.17 – Антиокислительная эффективность –S-S- и –S-Se-S-содержащих производных α -метилбензилфенола в ВМ по отношению пиков хемиллюминисцентного свечения

Для пространственно замещенных фенолов, содержащих Se в своем составе, наблюдается аналогичная тенденция. Так, замена метильной группы соединения **10b** на α -метилбензильную в соединении **10a** приводит к увеличению антиокислительной эффективности, а для соединения **10c**, имеющего -S-Se-S-мостик в *n*-положении, эффективность меньше, чем для соединений **10a** и **10b**, что так же объясняется возможными стерическими затруднениями для гидроксильной группы.

Проведенные исследования показывают, что Se-содержащие производные α -метилбензилфенола проявляют большую антиокислительную эффективность и являются эффективными ингибиторами масел из-за наличия большего числа активных центров в данных молекулах и, следовательно, прерывая большее число цепей окисления, чем молекулы, имеющие дисульфидный мостик [208, 210].

Эффективность пространственно-затрудненных фенолов обусловлена наличием объемных заместителей в *o*-положениях, оптимально экранирующих

водород ОН-группы и, соответственно, малой активностью феноксильного радикала, образующегося в реакции с пероксидными радикалами из ингибитора.

Учитывая строение, алкильные заместители находятся в *o*-положении в бензольном кольце по отношению к гидроксильной группе для эффективного ее экранирования. Установлено, что эффективное экранирование гидроксильной группы в замещенных фенолах, наряду с широко применяемыми третбутильными радикалами, можно осуществлять введением в *o*-положения молекулы фенола α -метилбензильных групп (Рисунок 3.18) [209, 215].

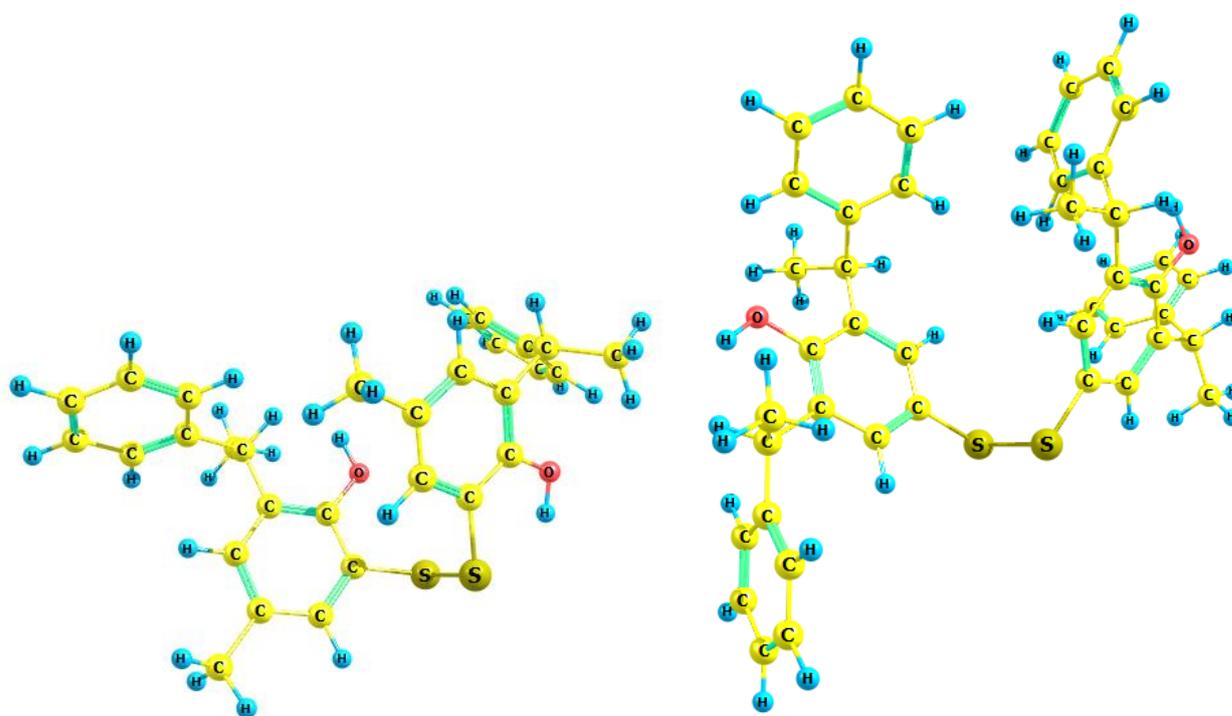


Рисунок 3.18 – Оптимизированные структуры пространственно затрудненных α -метилбензилфенолов с дисульфидным мостиком в *o*- (**7b**) и *p*-положении (**7d**)

В пространственно-затрудненных фенолах, содержащих объемные радикалы в *o*-положении происходит отклонение гидроксильной группы от плоскости ароматического кольца из-за больших пространственных препятствий, то есть гидроксильная группа перестает быть копланарной ароматическому кольцу.

Нарушение данного сопряжения приводит к резкому изменению физико-химических свойств по сравнению с фенолами. Стерические затруднения,

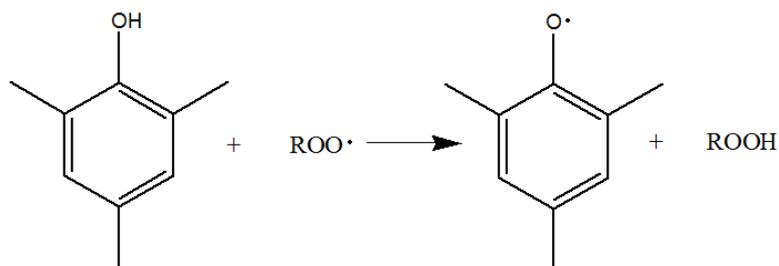
вызванные объемными заместителями, препятствует нормальному вращению гидроксильной группы вокруг связи С—О, повышая барьер вращения.

Таким образом, особенность строения пространственно-замещенных фенолов заключается в том, что, хотя у них сохраняется сопряжение π -электронов ароматического кольца с p -электронами атома кислорода, система связей С—О—Н подвергается некоторым деформациям, при этом появляется некоторый барьер вращения (заторможенное вращение) гидроксильной группы вокруг связи С—О [209, 215].

Введение алкильных радикалов в o -положения фенолов приводит к резкому снижению кислотности за счет положительного индуктивного эффекта и нарушения копланарности ароматического кольца и гидроксильной группы, а также за счет пространственного затруднения сольватации образующегося аниона, за счет чего снижается его стабильность.

Кроме того, наличие алкильных заместителей приводит к снижению дипольного момента по сравнению с фенолом. Так же стерические затруднения влияют и на сорбционные свойства. Так, увеличение объема заместителей приводит к ухудшению сорбционных свойств фенолов, что видно по хроматографическому поведению пространственно-затрудненных фенолов.

Показано, что пространственно-затрудненные фенолы (и получающиеся из них феноксильные радикалы) можно считать эффективными ингибиторами процессов окисления органических веществ, так как они в полной мере удовлетворяют требованиям, которые предъявляются к сильным антиоксидантам. Такие фенолы легко вступают в реакцию с радикалами $ROO\cdot$ и прерывают цепь окисления (Рисунок 3.19) [209, 215].



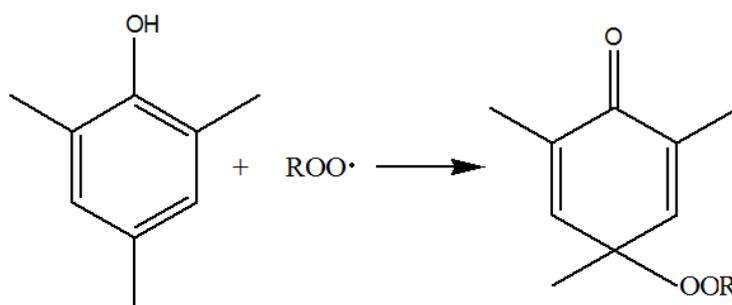


Рисунок 3.19 – Механизм ингибирующего действия пространственно-затрудненных фенолов

Структура пространственно-затрудненных фенолов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления, и полярность гидроксильной группы. При увеличении объема алкильных радикалов в *o*-положениях возрастает степень пространственного экранирования феноксильных радикалов, и, тем самым, их стабильность увеличивается.

Введение в *n*-положение молекулы пространственно-затрудненного фенола электронодонорных (ЭД) заместителей увеличивает его антиокислительную эффективность, введение же электроноакцепторных (ЭА) – уменьшает. Электронодонорная способность алкильных радикалов в *n*-положении возрастает с удлинением цепи, однако, несмотря на это, показано, что наибольшая стабилизирующая активность присуща алкилфенолам с метильным радикалом в *n*-положении. Следовательно, активность алкилфенолов зависит и от иных факторов. Предполагается, что продукты превращения первичных феноксильных радикалов при окислении так же играют определенную роль.

Следует учитывать, что при использовании 2,6-дитретбутилфенолов в качестве ингибиторов окисления, продукты рекомбинации феноксильных радикалов сами способны реагировать с $\text{ROO}\cdot$ и также являются ингибиторами (Рисунок 3.12). Чем слабее ОН-связь в молекуле фенола, тем быстрее она реагирует

с пероксильным радикалом. Энергия активации линейно зависит от прочности ОН-связи.

Большое значение имеет тот факт, что многие стабилизаторы ряда пространственно-затрудненных фенолов способны проявлять синергический эффект. Эффективность их обусловлена наличием объемных заместителей в о-положениях, оптимально экранирующих водород ОН-группы и, соответственно, малой активностью феноксильного радикала, образующегося из ингибитора в реакции с пероксидными радикалами [90, 208, 210].

3.9.2 Установление зависимости антиокислительной активности синтезированных дитио- и дитиоселенсодержащих пространственно затрудненных фенолов α -метилбензильными группами от рассчитанных значений энергетических параметров молекул

Анализ, проведенный для соединений **7a-10c**, с соотнесением значений глобального индекса электрофильности и экспериментально полученных значений индексов антиокислительной активности, доказывает наличие взаимосвязи между данными параметрами.

Используя данные из Таблиц 3.16, 3.18, методом кубической регрессии определили коэффициенты уравнения (3.18): a, b, c и d.:

$$y=ax^3+bx^2+cx+d \quad (3.18)$$

Полученное уравнение имеет следующий вид (3.19):

$$AOA=-1567.2083x^3+8189.5176x^2-14107.7355x+8061.1808 \quad (3.19)$$

В целом можно заметить, что Se-содержащие соединения проявляют большую антиокислительную эффективность. Это объясняется наличием большего числа активных центров в данных молекулах. Это означает, что каждая из молекул,

содержащих Se, прерывает большее число цепей окисления, чем молекулы, имеющие дисульфидную группу.

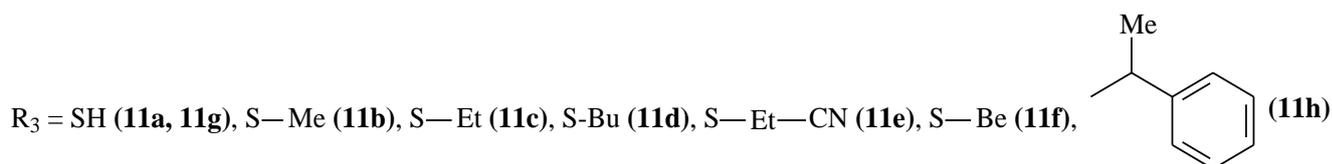
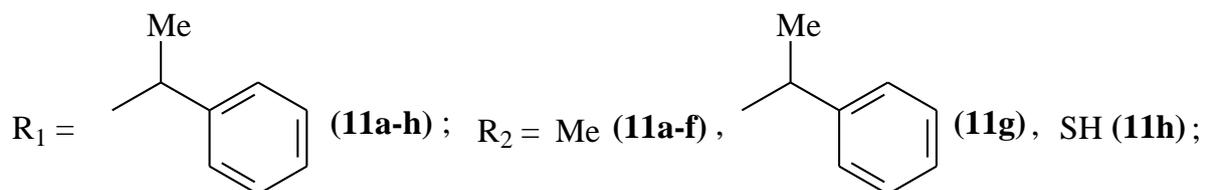
3.9.3 Изучение антиокислительной активности S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов и установление зависимости «структура-свойство»

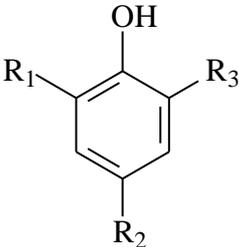
Зависимость индекса антиокислительной активности от индекса глобальной электрофильности проверяли на серосодержащих замещенных *o*-алкилфенолах. Взаимодействие полухлористой серы с 2- α -метилбензил-4-метилфенолом при дальнейшем процессе восстановления полученного дисульфида водорода привело к синтезу соединения **11a** – 2-гидрокси-3- α -метилбензил-5-метилтиофенола. Соответствующие замещённые производные синтезированы при взаимодействии производного тиофенола с галогенпроизводными в присутствии щелочи (Таблица 3.19).

При исследовании кинетических значений реакций показатели констант скоростей реакций S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов с кумилпероксидными радикалами по Таблице 3.19 имеют высокие значения. Данные показатели зависят от химической структуры S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов, например, α -метилбензилпроизводные фенолы, которые имеют в своем составе в *o*-положении SH-группу по отношению к OH-группе, имеют более высокие показатели k_7 , чем синтезированные вещества, имеющие в *n*-положении SH-группу. Учитывая высокие показатели коэффициентов стехиометрии $f > 1$, говорит о том, что синтезированные соединения способны вызывать многократный обрыв радикально-цепной реакции окисления.

Уравнение для определения АОА в зависимости от индекса глобальной электрофильности (Таблица 3.20) в S-содержащих производных *o*-замещенных фенолах будет приравняться к формуле (3.18).

Таблица 3.19 – Значения кинетических параметров и антиокислительной активности S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов, где



Соединение	Конц.	Эхе в ВМ	k_7 , л/моль·с	f
 11a	0,5	62	$0,39 \cdot 10^{-3}$	2,2
	1	72		
11b	0,5	50	$0,42 \cdot 10^{-3}$	-
	1	78		
11c	0,5	78	$0,41 \cdot 10^{-3}$	2,1
	1	80		
11d	0,5	68	$0,42 \cdot 10^{-3}$	2,3
	1	70		
11e	0,5	65	$1,3 \cdot 10^{-3}$	2,6
	1	80		
11f	0,5	68	$4,8 \cdot 10^{-3}$	1,9
	1	85		
11g	0,5	66	$5,9 \cdot 10^{-3}$	2,1
	1	78		
11h	0,5	76	$3,3 \cdot 10^{-3}$	2,1
	1	79		
Инол	0,5	53	$0,25 \cdot 10^{-3}$	-
	1	57		

Таким образом, серосодержащие производные α -метилбензилзамещенных фенолов являются эффективными ингибиторами, прерывающими цепь окисления многофункционального действия. Они активно реагируют с пероксидными радикалами, обрывают радикально-цепные цепи окисления гидропероксидом,

образуют продукты реакции, которые каталитически разрушают на молекулярные продукты гидропероксида.

Таблица 3.20 – Молекулярные индексы реакционной способности S-содержащих производных *o*-замещенных фенолов (**11a-11h**), рассчитанные методом UB3LYP/6-311++G(d,p)

Соед.	IP, эВ	E _A , эВ	-μ, эВ	η, эВ	S	χ	ω, эВ	Δω, эВ
11a	8,96	-0,26	4,35	9,22	0,054	4,637	1,026	0,782
11b	8,93	0,21	4,57	8,72	0,057	4,389	1,198	0,954
11c	8,93	-0,21	4,36	9,14	0,055	4,597	1,040	0,796
11d	8,95	0,23	4,59	8,72	0,057	4,389	1,208	0,964
11e	9,15	0,42	4,785	8,73	0,057	4,394	1,311	1,067
11f	8,94	0,26	4,6	8,68	0,058	4,369	1,219	0,975
11g	8,97	0,27	4,62	8,7	0,057	4,379	1,227	0,983
11h	8,72	0,19	4,455	8,53	0,059	4,294	1,163	0,919

Каждый из синтезированных соединений содержит в своем составе атом серы, который благодаря особен по своей электронной структуре. За счет взаимодействия атома серы с Me поверхностью деталей двигателей протекает изменение ее структуры (модифицирование) и образование на поверхности защитных пленок, которые способны обеспечивать проявлять у синтезированных веществ противозадирные, противоизносные и противокоррозионные свойства в смазочных маслах и смазочно-охлаждающих жидкостях.

3.9.4 Оценка антикоррозионной активности S- и Se-содержащих пространственно затрудненных α-метилбензильными группами фенолов

Исследуемые соединения в составе масла М-11 (1% присадки) изучались в качестве антикоррозионных присадок по методу НАМИ по ГОСТ 20502-75 на аппарате ДК-2 НАМИ в присутствии катализатора нафтената меди (0,02%) при температуре 140°C в течение 25 часов [208, 210].

Для этого в испытуемое масло М-11, с содержанием исследуемых присадок 1%) ввели 0,02% катализатора - нафтената меди. Для этого в 100 г масла растворили 0,02 г нафтената меди (при содержании меди 10%). Массу катализатора растворили в 30 г испытуемого масла перемешиванием при 100-120°С до тех пор, пока масло не стало прозрачным и весь растворился. Масло нагревали на закрытой электрической плитке. Затем в раствор добавили остальную часть испытуемого масла и тщательно перемешивали. Испытание проводили в течение 25 ч при 140°С. После удаления с пластины коррозионного налета и промывки, вычислили потерю массы на пластинках.

Значения антикоррозионной активности для исследуемых соединений сравнивали с аналогичными значениями для промышленной присадки ДФ-11 (цинковая соль диалкиларилдитиофосфорной кислоты).

Установлено, что α -метилзамещенные серосодержащие пространственно затрудненные фенолы наряду с проявлением антиокислительных свойств могут также выступать и ингибиторами коррозии в смазочных маслах.

Из результатов испытаний следует (Таблица 3.21), что соединения **7a** и **10a** снижают коррозионность базового масла М-11. Причем антикоррозионная активность соединения **10a** сопоставима с антикоррозионной активностью промышленной присадки ДФ-11, а соединение **7a** по своей антикоррозионной активности значительно превосходит промышленную присадку ДФ-11.

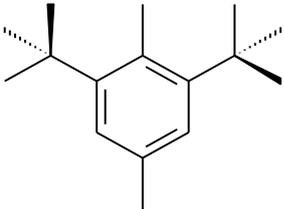
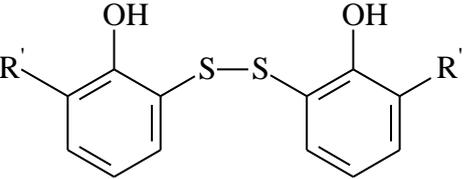
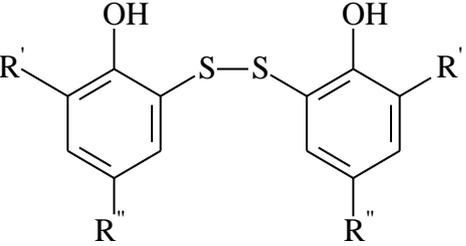
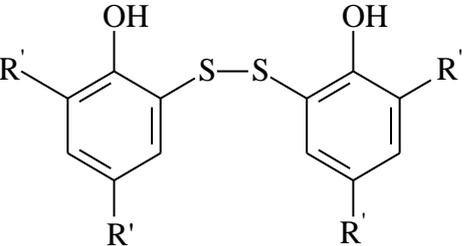
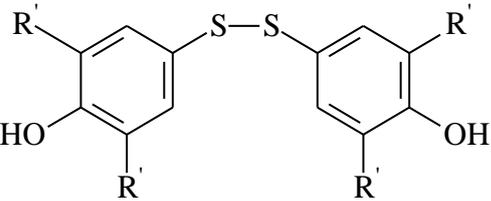
Степень защиты вычисляли по уравнению (3.20) [208, 210]:

$$Z = \frac{K_{m1} - K_{m2}}{K_{m1}} \cdot 100\% \quad (3.20)$$

где K_{m1} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, г/(м²·ч);

K_{m2} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, г/(м²·ч).

Таблица 3.21 – Антикоррозионные свойства масла М-11 с серосодержащими производными α -метилбензилфенолов соединений **7a-7d**

Наименование образцов	Коррозия, г/м ²	Z _{эксп} , %
Масло М-11 (базовое)	230	
Масло М-11 с присадками 1%:		
	90	-
 (7a)	2	90
 (7b)	2	90
 (7c)	22	64
 (7d)	28	69
ДФ-11	24	-

Как показано выше S- и Se-содержащие пространственно затрудненные фенолы проявили себя как эффективные ингибиторы коррозии (защитный эффект более 60%).

Целесообразность введения атомов серы в молекулы присадок обусловлена особенностью ее электронной структуры. При ее взаимодействии с металлической поверхностью деталей двигателя происходит модифицирование (изменению структуры) последней, и за счет образования защитных пленок обеспечиваются противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства указанных соединений в маслах.

Также из результатов испытаний следует, что соединения **13a** и **13e** снижают коррозионность базового масла М-11 (Таблица 3.22) [90, 208, 210]. Причем антикоррозионная активность соединения **13e** сопоставима с антикоррозионной активностью промышленной присадки ДФ-11, а соединение **13a** по своей антикоррозионной активности значительно превосходит промышленную присадку ДФ-11.

Таблица 3.22 – Антикоррозионные свойства масла М-11 соединений **13a-13f**

Наименование образцов	Коррозия, г/м ²
13a	4
13b	31,7
13c	3,8
13d	10
13e	5,6
13f	3,6

3.10 Значения констант скоростей реакции с кумилоксидными радикалами S-замещенных производных 2-гидрокси-3-метилбензил)-5-метилбиофенола

Радикалами, приходящаяся на продукты превращения ингибитора» может быть выражена отношением (3.21):

$$\frac{f'k'7}{fk_7} \quad (3.21)$$

Расчеты показали, что вклад продуктов превращения серосодержащих

производных α -метилбензилзамещенных фенолов в значение k_7 не очень высок ($\approx 5,5\%$). Следовательно, экспериментально найденные значения k^7 близки к истинным.

По величине периода индукции рассчитывали стехиометрический коэффициент ингибирования (Рисунок 3.20) равный числу цепей окисления, обрывающихся на одной молекуле ингибитора и продукта его превращения. Для расчета константы скорости взаимодействия ингибиторов с пероксидными радикалами (K_7), кинетические кривые поглощения кислорода трансформировали из координат $\Delta[O_2]-t$ в координаты $\Delta[O_2]^{-1}-t^{-1}$.

По Таблице 3.19 установлено, что для практически всех синтезированных S-содержащих производных α -метилбензилзамещенных фенолов показатель f приравнен к ~ 2 , но у некоторых дитио и тиобисфенолов данные показатели немного выше ~ 3 .

Указанное можно объяснить стерическим влиянием двух объемных α -метилбензильных радикалов на основной реакционный центр (Рисунок 3.20).

Для выяснения характера продуктов, образующихся на первой и второй стадиях реакции ГПК с серосодержащими производными 2- α -метилбензилзамещенных фенолов был изучен распад ГПК в присутствии акцептора свободных радикалов - ионола, и основания, связывающего продукты кислотного характера - пиридина. Указанные соединения вводились в реакционную среду как перед началом реакции, так и на стадии каталитического распада ГПК.

Исследование влияния указанных добавок на стадию каталитического разложения ГПК осуществлялось следующим образом. После завершения реакции разложения ГПК в реакцию вводились ионол или пиридин и новая порция гидропероксида кумила. Введение ионола в начале реакции удлиняет период индукции, причем увеличение его продолжительности пропорционально количеству добавленного ионола (Рисунок 3.20). Добавление ионола на стадии каталитического разложения ГПК не влияет на скорость реакции.

Следовательно, на первой стадии, реакции ГПК с исследованными

соединениями процесс формирования продукта превращения ингибитора, каталитически разлагающего ГПК, является свободнорадикальным. Акцептор свободных радикалов не влияет на каталитическую активность этого продукта на второй стадии.

Добавление эквимолекулярного количества пиридина как в начале реакции, так и на стадии каталитического разложения ГПК полностью тормозит ее. Это указывает, что продукт превращения исследованного ингибитора, каталитически разлагающий ГПК, является соединением кислотного характера.

Сопоставление значений констант скоростей реакции с кумилоксидными радикалами S-замещенных производных 2-гидрокси-3-метилбензил-5-метилбиофенола показывает, что большее влияние связано с присутствием у атома серы ЭД заместителей, а меньшее – ЭА заместителями.

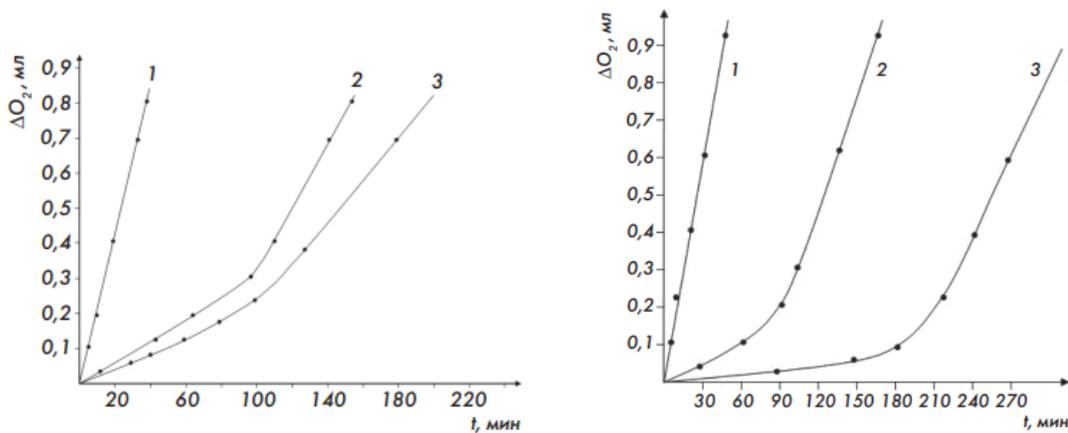


Рисунок 3.20 – Каталитическое разложение с S-содержащими производными α -метилбензилзамещенных фенолов

Как известно, ингибирующая активность продуктов превращения ингибитора количественно может быть выражена произведением, которое рассчитывалось по формуле (3.22):

$$f'k' = \frac{\sqrt{WiK_B}}{[J_n H]_0} \left(\frac{W_0}{W} - \frac{W}{W_0} \right) \quad (3.22)$$

где K_6 - $4,3 \cdot 10^4$ л/моль*с.

W_0 - скорость неингибированного окисления кумола в изученных условиях,

равна $(7,12 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ моль/л.с

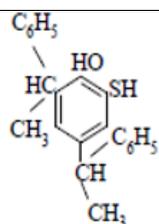
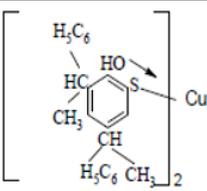
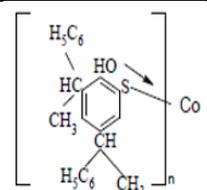
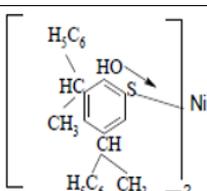
Исследован механизм АОА и РС S-содержащих производных α -метилбензилзамещенных фенолов. В процессе изучения был применен кумол, механизм радикально-цепного окисления которого изучен ранее [230, 231]. В реакциях с гидропероксидом кумила и кумилпероксидными радикалами была изучена РС исследуемых соединений в соответствии с их структурными особенностями.

Также были исследованы антиокислительные свойства комплексов методом хемилюминесценции в синтетическом масле – пентаэритритовом эфире синтетических жирных кислот (ПЭЭ) при 200°C. Установлено, что все комплексы обладают эффективными антиокислительными и противоизносными свойствами (Таблица 3.23).

Конфигурация исследуемых комплексов в первом приближении была установлена на основании магнитных моментов соединений. Магнитное измерение комплекса $(L)_2Cu$ указывает, что эти вещества являются диамагнитными. Очевидно, в данном случае имеет место предельный случай сильного обменного взаимодействия, когда спины парамагнитных центров полностью спарены. Магнитный момент комплекса $(L)_2Ni$ ($M_{eff}=3,18$ м.б.) скорее всего обусловлен октаэдрическим окружением иона Ni, которое может сформироваться за счет димеризации (или полимеризации) мономерных единиц комплекса. Величина магнитного момента для комплекса ($L_2/Co/M = 3,26$ м.б.) позволяет приписать ему тетраэдрическую симметрию окружения.

Таким образом, полученные хелатные соединения Cu(II), Ni(II), Co(II) в кристаллическом состоянии характеризуются различным строением хелатных узлов, по-видимому, имеет место образование димерных или полимерных структур.

Таблица 3.23 – Антиокислительные, противоизносные, антимикробные свойства исследуемых комплексов

№ п/п	Соединение	Систематическое название	$\mu_{эфф}$	Конц.	$\Delta_{хе}$	АМ св-ва		ПИ св-ва
						бакт.	грибы	
1		2-гидрокси-3,5-ди- α -метил-бензил-тиофенол		0,5 1	66 78	1.8-2.0 2.6-2.6	2.4-2.4 2.8-3.0	0,56
2		бис(2-гидрокси-3,5-ди- α -метил-бензилтиолато) медь	диам.	0,5 1	76 94	1.6-1.8 2.4-2.6	2.2-2.4 2.6-2.8	0,45
3		бис(2-гидрокси-3,5-ди- α -метил-бензилтиолато) кобальт	3,26	0,5 1	68 70	1.4-1.4 2.0-2.2	1.6-1.8 2.4-2.4	0,50
4		бис(2-гидрокси-3,5-ди- α -метил-бензилтиолато) никель	2,5	0,5 1	63 70	1.2-1.4 1.8-2.0	1.8-2.0 2.0-2.4	0,53

Выводы по главе 3

1. Реакцией конденсации *p,m*- α -метилбензилфенолтиолов с диоксидом селена и взаимодействием соответствующих α -метилбензилфенолов с дитиодихлоридом впервые осуществлен синтез новых S- и Se-содержащих пространственно затрудненных α -метилбензильными группами бис[*n*-гидрокси-*m*- α -метилбензилфенил]дисульфид(селенид)ов.

2. Установлено, что наиболее распространенными антиокислительными присадками являются ароматические амины и пространственно-затрудненные фенолы различного строения. Они прерывают цепь окисления, легко отдавая атом водорода гидроксильной группы радикалам, тем самым дезактивируя их. Повысить

эффективность фенольных антиоксидантов можно замещением алкильных групп: двух в *o*-положении и одной в *n*-положении. Значительно этот эффект проявляется, если *o*-заместителями являются третичные алкильные группы, а *n*-заместителем — первичная алкильная группа. Показано, что эффективное экранирование гидроксильной группы в замещенных фенолах, наряду с широко применяемыми третбутильными радикалами, можно осуществлять введением в *o*-положения молекулы фенола α -метилбензильных групп.

3. Выявлено, что эффективность пространственно-затрудненных фенолов обусловлена наличием объемных заместителей в *o*-положениях, оптимально экранирующих водород ОН—группы и, соответственно, малой активностью феноксильного радикала, образующегося из ингибитора в реакции с пероксидными радикалами [90].

4. Показано, что особенность строения пространственно-замещенных фенолов заключается в том, что, хотя у них сохраняется сопряжение π -электронов ароматического кольца с *p*-электронами атома кислорода, система связей С—О—Н подвергается некоторым деформациям, при этом появляется некоторый барьер вращения (заторможенное вращение) гидроксильной группы вокруг связи С—О [90, 208, 210, 215].

5. Выявлено, что структура пространственно-затрудненных фенолов значительно влияет на их эффективность в качестве ингибиторов окисления. Определяющими факторами являются стабильность феноксильного радикала, который образуется в процессе окисления, и полярность гидроксильной группы. При увеличении объема алкильных радикалов в *o*-положениях возрастает степень пространственного экранирования феноксильных радикалов, и, тем самым, их стабильность увеличивается [90]. Установлено, что серосодержащие производные α -метилбензилзамещенных фенолов являются эффективными ингибиторами, прерывающими цепь окисления многофункционального действия. Они активно реагируют с пероксидными радикалами, обрывают радикально-цепные цепи окисления гидропероксидом, образуют продукты реакции, которые каталитически разрушают на молекулярные продукты гидропероксида.

6. Ввиду наличия корреляции между прочностью связи пространственно-затрудненных фенолов и их АОА, согласно структурным данным, можно ожидать большей антиокислительной активности в реакции взаимодействия с пероксидными радикалами $ROO\bullet$ для соединений с большей длиной связи $r_{(O-H)}$.

7. Установлено, что механизм действия ингибиторов окисления заключается в том, что они взаимодействуют с радикалами $ROO\bullet$ и $R\bullet$ через центры электрофильной атаки – для ионола и НГ-2246 через кислород, для ОМИ и С-789 через азот, вследствие чего концентрация радикалов уменьшается с прекращением цепной реакции [225-226, 229].

8. Показано, что все синтезированные S- и Se-содержащие пространственно затрудненные фенолы, алкил- и арилдисульфиды, замещенные эфиры и комплексы по фунгицидной и бактерицидной активности значительно превосходят 8-оксихинолин (биоцид) и проявляют высокую БА. При чем эффективность бис[n- α -метилбензил-m-метил-2-гидрокси-фенилтио]селенидов заметно превышает эффективность бис[n- α -метилбензил-m-метил-2-гидроксифенил]-дисульфидов в подавлении микроорганизмов. Это позволяет судить о большей биологической активности селена по сравнению с серой в составе пространственно затрудненных фенолов [90, 208]. В качестве биоцидных присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям можно рекомендовать наиболее действенные из представленных синтезированных соединений.

9. Установлено, что исследуемые соединения проявляют, помимо антимикробной активности, антиокислительную, антикоррозионную, противоизносную активности и могут быть рекомендованы в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам и СОЖ. Проведенные исследования показывают, что Se-содержащие производные α -метилбензилфенола проявляют большую антиокислительную эффективность и являются эффективными ингибиторами масел из-за наличия большего числа активных центров в данных молекулах и, следовательно, прерывая большее число цепей окисления, чем молекулы, имеющие дисульфидный мостик. Целесообразность введения атомов серы в молекулы присадок обусловлена особенностью ее

электронной структуры. При ее взаимодействии с металлической поверхностью деталей двигателя происходит модифицирование (изменение структуры) последней, и за счет образования защитных пленок обеспечиваются противокоррозионные, противоизносные и противозадирные свойства указанных соединений в маслах [90]. Составлены уравнения зависимостей нелинейных функций взаимосвязи антимикробной, антикоррозионной, антиокислительной, противоизносной активностей от рассчитанных индексов реакционной способностей исследуемых соединений. Анализ данных показал, что величина изменения энергии нижней свободной орбитали оказывает большее влияние на зону угнетения, чем изменение энергии верхней занятой орбитали.

10. Установлено, что применение квантово-химических методов позволяет лучше понять суть известных экспериментальных данных, получить корректные прогнозы и количественные оценки реакционной способности органических соединений. Наибольшую значимость приобретают такие теоретические результаты, которые невозможно, крайне трудно или слишком дорого получить экспериментальными средствами.

4 ИЗУЧЕНИЕ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ПОРАЖЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОКИСЛЯЮЩИМИ МИКРООРГАНИЗМАМИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ И СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

4.1 Основной химический состав базовых нефтяных масел

Важную роль в работоспособности узлов трения в различных машинах, двигателях и механизмах играют СМ (масла и пластичные смазки). Одним из составных элементов механизмов и машин является смазочный материал (масло) [232-237].

Нефть является ключевым источником добычи минеральных масел. Смесь различных углеводородов (дистиллятов) представляют собой фракции, полученные при ее перегонке. Из остатков получают остаточные масла, а дистиллятные масла – из дистиллятов. Большое разнообразие масел с заранее заданной вязкостью можно получить при сочетании остаточных масел с дистиллятными. Автолы, дизельные, турбинные, компрессорные и другие виды масел состоят из смеси дистиллятных и остаточных масел.

По своей физикохимии минеральные масла и их дистилляты представляют сложную смесь различных продуктов. В состав входят в значительной степени углеводороды парафинового, ароматического, нафтенового и нафтеноароматического типа, а также небольшое количество азотистых, сернистых и кислородных веществ. Все перечисленные выше соединения с присущими им свойствами входят в состав минеральных масел. На эксплуатационные свойства самого масла они также могут оказывать определенное действие (смазочные характеристики, устойчивость к окислению кислородом воздуха, вязкостные и вязкостно-температурные характеристики и т.д.) [232, 234, 238].

4.1.1 Углеводородный состав нефтяных базовых масел

В относительно небольших количествах в маслах содержатся парафиновые углеводороды. По окисляемости они сравнительно близки к нафтеновым. При эксплуатации масел алканы при взаимодействии с кислородом образуют кислородсодержащие органические вещества. При разветвленности цепи парафинового состава соединения и проведении глубокого окисления возможно образование небольшого числа смолистых веществ, а также оксикислот и их продуктов реакции поликонденсации. Высокая температура застывания парафиновых углеводородов является их негативным свойством [238].

Значительное количество от 40 до 80% в масляных фракциях нефти содержатся нафтеновые углеводороды в виде моно- и полициклических соединений с различными боковыми углеводородными цепями. Строение циклоалканов устанавливает физико-химические и эксплуатационные свойства масел. Нафтены – одни из основных составляющих базовых нефтяных масел. С возрастанием молекулярного веса растет их способность к взаимодействию с кислородом. Кислоты (окси- и кето-, карбоновые) – составные продукты процесса окисления нафтенов. Также возможно образование таких продуктов, как продуктов реакции поликонденсации окси- и кетонокислот, спирты и кетоны, CO_2 , CO , H_2O и H_2 . Устойчивость ядра понижают короткие боковые цепи, что ведет к увеличению способности к окислению нафтенов с их увеличением [238]. Температура кипения углеводорода увеличивается с увеличением колец в молекуле. Индекс вязкости и вязкость увеличивается с увеличением в боковых цепях атомов углерода. Температура застывания циклоалкана будет расти с увеличением длины боковых цепей углеводорода нормального строения [239-241].

В маслах ароматические углеводороды (как и нафтеновые) содержатся в виде моно- и полициклических химических структур с разветвленными боковыми цепями. Процессы окисления в зависимости от строения соединений могут протекать по-разному: склонность к окислению ароматического углеводорода зависит от содержания колец; главными продуктами процесса взаимодействия с

молекулярным кислородом ароматических соединений, содержащих связывающие кольца и короткие боковые цепи, оказываются смолы, фенолы, карбены и асфальтены; также растет количество нейтральных и кислых продуктов окисления при возрастании длины боковых цепей (кислородсодержащие соединения) и уменьшается число основных структурных веществ.

Кислые соединения и продукты реакции поликонденсации получают при активном взаимодействии нафтоароматических углеводородов с кислородом. Содержание большого количества нафтеновых колец в продуктах реакции показывает близость с продуктами, полученными в результате взаимодействия высокомолекулярных нафтоенов с кислородом, присутствие большого содержания ароматических колец – с продуктами, полученными в результате взаимодействия полициклических ароматических соединений, которые содержат короткие углеродные цепи, с молекулярным кислородом [233, 235, 237].

4.1.2 Неуглеводородный состав нефтяных базовых масел

Органические соединения, в состав которых входят гетероатомы (O, N, S, металлы), относятся к гетероатомным или неуглеводородным веществам масляных фракций. До 20% масс. неуглеводородных соединений в виде нефтяных кислот, сернистых и смолисто-асфальтеновых веществ входят в состав масляных фракций [232, 234, 235].

В высококипящих масляных фракциях содержится до 70-90% сернистых веществ (основная масса) [232, 239-240]. На две составляющие группы можно разделить сернистые соединения нефтяных фракций:

1) сульфиды $R-S-R'$, где R, R' – алкильные, арильные, циклоалкильные или гибридные (алкиларильные, алкилциклоалкиларильные или алкилциклоалкильные) радикалы. По проявляемым свойствам алициклические сульфиды и производные тиофена достаточно близки к соединениям (Рисунок 4.1):

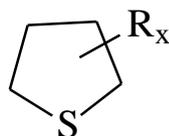


Рисунок 4.1 – Строение алициклических сульфидов

В нефтяных фракциях среди класса сульфидов преобладает количество гомологов тиофена.

2) производные тиофена (Рисунок 4.2):

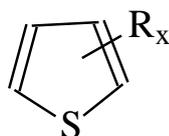


Рисунок 4.2 – Строение производных тиофена

Вторичными продуктами процесса окисления сульфидов и меркаптанов являются дисульфиды $R-S-S-R'$, сульфоны $R-SO_2-R'$ и сульфоксиды $R-SO-R'$ [239].

Сернистые соединения нефтяных масляных фракций включают ди- и полициклические системы, в состав которых входит минимум одно арильное кольцо (нафталиновое или бензольное) и пятичленный гетероцикл (тиофеновый или тиофановый) (Рисунок 4.3):

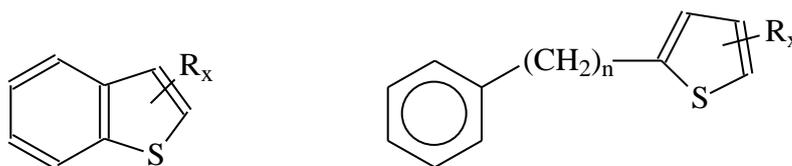


Рисунок 4.3 – Строение сернистых соединений

Стандартами нормируется общее количество серы и активных сернистых соединений. Термической нестабильностью и негативным воздействием на эксплуатационные свойства масел и топлив вызвано ограничение их количества. Исходя из того, что сернистые соединения, ухудшая эксплуатационные свойства СМ и топлив, нецелесообразны, так как образуются агрессивные окислы серы при

их сгорании, которые способствуют коррозионному истиранию деталей двигателя, значительно уменьшая срок его службы, и образованию нагара [241-242].

Помимо негативного действия сернистые соединения нефтяных фракций имеют и положительную сторону, выступая в качестве противоизносных и противозадирных присадок, а также природных антиоксидантов. Коррозионно активные вещества могут образоваться в нефтяных масляных фракциях в процессе глубокого окисления и разрушения сульфидов. В связи с этим фактором содержание серы в нефтяных товарных маслах обуславливается значениями не более 1,0-1,5% [231, 238, 244].

В высококипящих фракциях (в частности, в тяжелых остатках нефтей) в основном концентрируются азотистые соединения. В дистиллятных масляных фракциях (диапазон 350-500°C) содержание азота составляет около 0,02-0,40%, а около 1% – в остаточных фракциях (свыше 500°C) [231]. На нейтральные соединения и азотистые основания подразделяются азотсодержащие соединения.

Нейтральные азотистые структуры включают алкил-, арил- и циклоалкилпроизводные карбазола, бензокарбазола и индола (Рисунок 4.4):

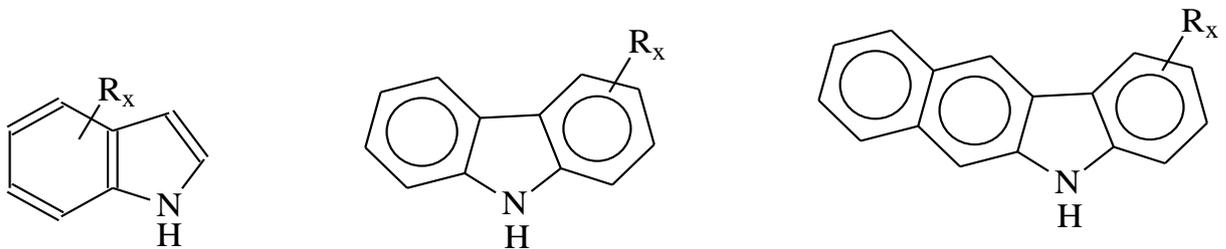


Рисунок 4.4 – Строение алкил-, арил- и циклоалкилпроизводные карбазола, бензокарбазола и индола

В числе азотистых оснований (с легкостью экстрагирующихся минеральными кислотами из нефтяных масляных фракций) значительно распространены алкил-, арил- и циклоалкилпроизводные пиридина и хинолина, а в меньшем составе – производные акридина (Рисунок 4.5):

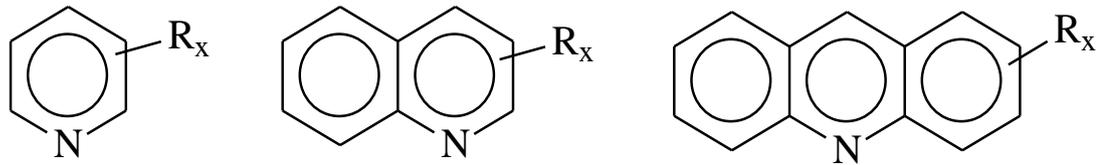


Рисунок 4.5 – Строение алкил-, арил- и циклоалкилпроизводных пиридина, хинолина и акридина

Азотистые соединения способствуют образованию нагаров и осадков, отравляют катализаторы технологических процессов, как показывают многочисленные проведенные исследования авторов [239, 241, 245-247]. Также являясь ингибиторами окисления (коррозии), они могут улучшать эксплуатационные свойства топлив и масел [248-249].

В класс кислородсодержащих соединений включены фенолы и нефтяные кислоты. Они содержатся в маслах в сравнительно малых количествах и в обычных стандартных условиях не влияют на их свойства, но при претерпевании химических изменений могут участвовать в получении новых соединений, которые могут оказывать значительное влияние на свойства СМ. К примеру, при термическом разложении эфиры образуют фенолы и кислоты, а карбонильные соединения способны, кроме реакций окисления, к процессам конденсации, которые приводят к получению смолистых ВМС. К повышенной коррозии металлов и наличию осадков на деталях и фильтрах двигателя приводит содержание большого количества кислот, а также их солей (мыл) в топливах и маслах.

Взаимодействия фенолов с металлами приводят к образованию фенолятов. Фенолы легко окисляются и могут вступать в процессы конденсации, также они химически неустойчивы. При нагревании ($\leq 400^\circ\text{C}$) высшие фенолы легко распадаются на непредельные углеводороды и простые фенолы [231, 243, 249].

В виде сложных молекул кислородсодержащие соединения входят в состав смолистых веществ масел, а также при эксплуатации участвуют в их химических реакциях [248-250].

Смолисто-асфальтеновые вещества – это гетероатомные или неуглеводородные соединения, в состав которых входят до 90% углерода и до 10%

водорода, а также до 10-15% гетероатомов – металлов, кислорода, азота и серы. Ввиду достаточно сложного строения о химической природе этих соединений известно мало. Основой структурных особенностей смолисто-асфальтеновых веществ являются конденсированные циклические структуры – сложные системы, в частности, ареноциклоалканогетероциклического типа, где концентрируется большее суммарное содержание кислорода, азота и серы, как показано в работах [242, 251-256].

Содержание смол в товарных топливах и маслах обычно ограничивается стандартами, где их величина не превышает 1-2,5%. Данный показатель курирует соблюдение специальных технологических условий выработки компонентов нефтепродуктов и контролирует степень химических изменений в нефтепродуктах, хранящихся на складах [257].

Исходя из вышенанписанного, углеводородный состав масляных фракций – это основной фактор, который определяет выбор самых подходящих методов производства и эксплуатации смазочных материалов.

4.2 Причины старения смазочного масла

Старение СМ представляет собой комплекс химических и физических процессов и на его скорость протекания влияет огромное количество разных показателей. Многие из них имеют случайный характер. Данные процессы очень тесно между собой связаны, и чаще всего практически невозможна абсолютная дифференциация между ними [258-260].

С целью облегчения анализа процесса старения СМ разумно разделить его условно на ряд важных направлений, а именно:

- загрязнение нерастворимыми примесями, которые являются продуктами окисления СМ, загрязнений, попадающих извне, неполного сгорания топлива и износа деталей ДВС (Рисунок 4.6);

- термоокислительная деструкция;

- окисление СМ, которое происходит под воздействием высоких температур и кислорода воздуха;

- срабатывание присадок и коллоидное старение;

- микробиологическое окисление.

Показатели, определяющие старение СМ:

1. Окисление. СМ – это сложная смесь углеводородов, ее свойства изменяются под действием температуры и кислорода. Большое число разных типы углеводородов, которые входят в БМ, дают различные по физическим свойствам и химическому составу продукты реакции окисления. Были выделены при одинаковых условиях процесса особенности его окисления главных углеводородов масла: парафиновых, ароматических, нафтеновых (Рисунок 4.7, 4.8).

Из растворимых в масле соединений нейтрального и кислотного характера состоят в основном конечные продукты процесса окисления парафиновых УВ. Значительную часть продуктов процесса окисления нафтеновых УВ составляют оксикислоты и кислоты, в них количество конечных продуктов уплотнения [94] наряду с кислотной частью минимально. К образованию конечных продуктов уплотнения приводит окисление ароматических УВ.

Содержание алкильных радикалов в боковых цепях УВ приводит к увеличению окисляемости УВ, но различное воздействие оказывает на окисляемость ядер: у ароматических стабильность ядра возрастает от многоосновных кислот, а у парафиновых понижается и так далее.

Как следует из источников [238, 249], реакции окислительной полимеризации СМ и продуктов неполного сгорания топлива протекают по двум направлениям. Исходя из этого, по одному из них протекает образование нейтральных, а по-другому – кислых продуктов реакции. От глубины реакций окислительной полимеризации и углеводородного состава масел зависит характер полученных продуктов.

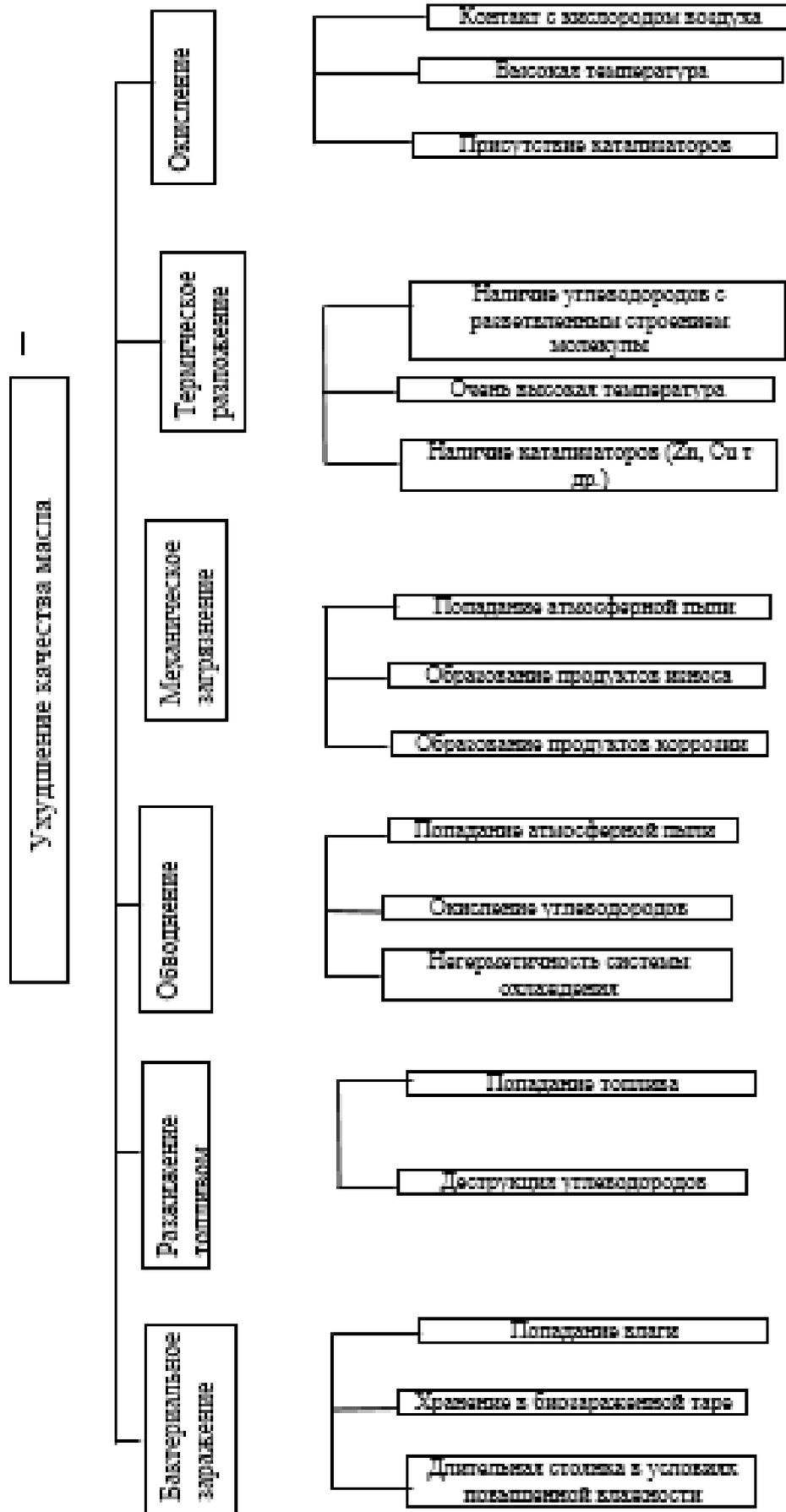


Рисунок 4.6 – Показатели, влияющие на старение СМ

Жидкофазное гомогенное окисление УВ происходит по механизму цепной реакции с достаточно выраженным разветвлением цепи, а также состоит из приличного числа параллельных и последовательных элементарных стадий. Зарождение кристаллов происходит в самом начале процесса жидкофазного окисления УВ в результате взаимодействия исходных молекул. Данные реакции происходят в присутствии катализаторов и инициаторов, при высоких температурах, при фотохимической активации [238].

2. Загрязнение и коллоидное старение. Значительно различаются по условиям применения и физико-химическим свойствам смазочные масла, которые используются в разных отраслях народного хозяйства. Таким образом, состав, структура и количество попавших в СМ загрязнений изменяются в достаточно широких интервалах.

Выделяют следующие виды загрязнения СМ: контактные, производственные, износные, микробиологические и атмосферные (Рисунок 4.9).

Контактные загрязнения являются продуктами процесса электрохимической и химической коррозии конструкционных материалов, которые присутствуют в СМ. Микробиологические загрязнения (простейшие грибы, бактерии) попадают в СМ из атмосферы. Атмосферные загрязнения (включают пыль и влагу в воздухе) могут попасть в СМ практически на всех этапах производства, применения, транспортирования и его хранения. В результате механического износа гидравлических и масляных систем и смазываемых деталей двигателей, механизмов и машин износные загрязнения, которые попадают в масло, содержат мелкие стружки или металлические опилки, неметаллические примеси [249, 259, 261].



Рисунок 4.7 – Схема окисления и полимеризации парафиновых и ароматических углеводородов

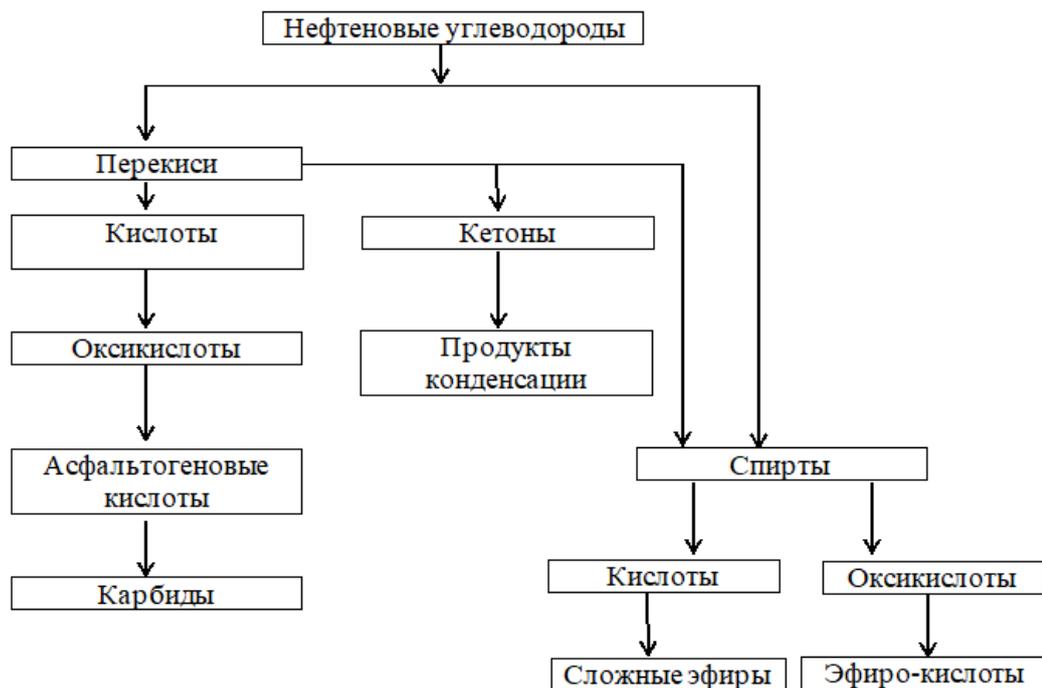


Рисунок 4.8 – Схема окисления и полимеризации нефтяных углеводородов

В СМ загрязнения по химическому составу подразделяются на органические, которые имеют углеродное и микробиологическое происхождение, и неорганические, в состав которых можно включить минеральные вещества, воздух и воду.

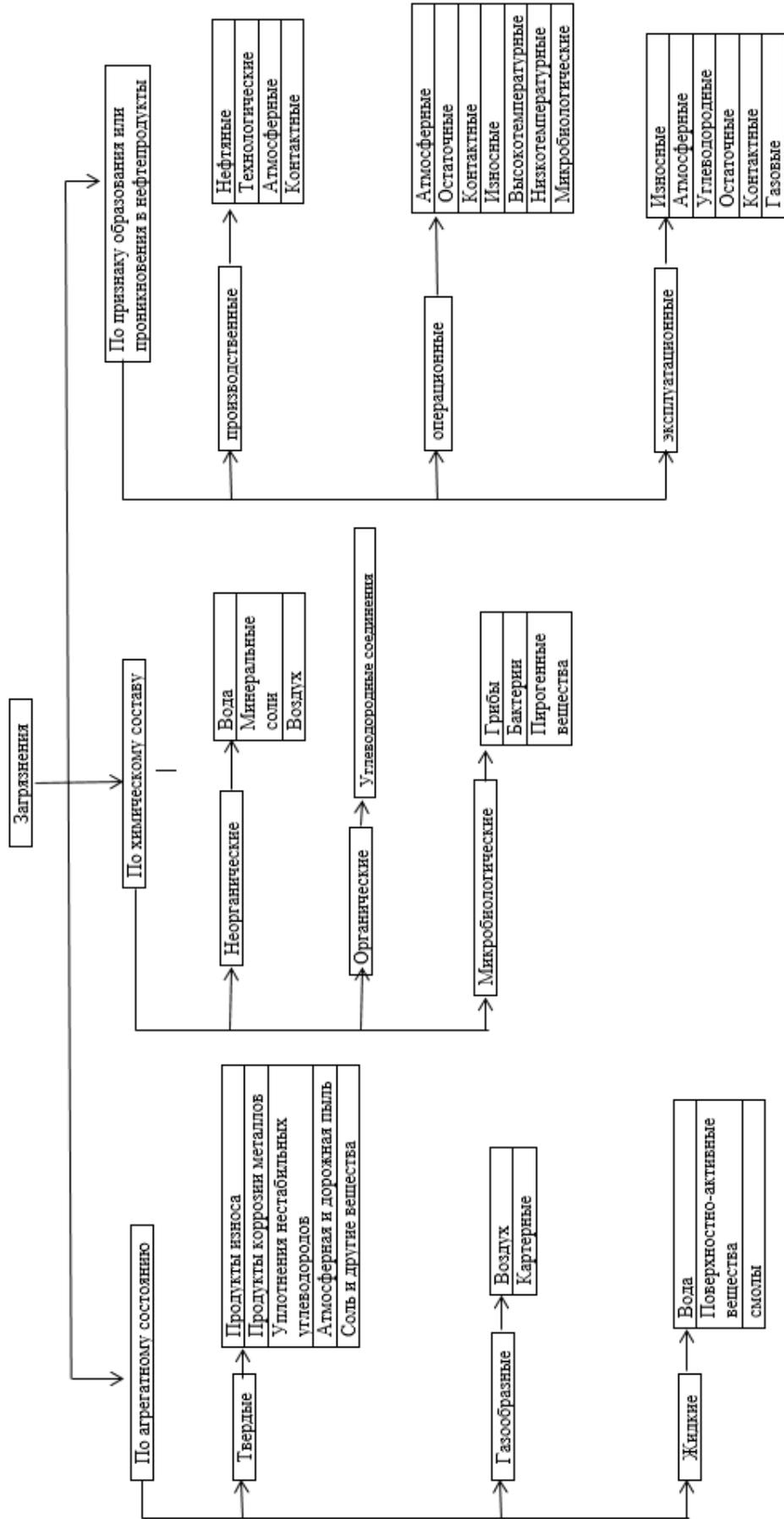


Рисунок 4.9 – Классификация загрязнений СМ

3. Одной из составных частей старения ММ является срабатываемость присадок, определяющая их работоспособность [262-268]. Все главные направления процесса старения на практике применения СМ регулируются присадками в определенной степени. Термин "срабатываемость" характеризуется тремя общими элементами одного явления: изменение строения, эффективности и концентрации присадок.

Срабатываемость присадок в СМ способствует снижению эффективности ввиду их разложения, уменьшению концентраций, а также взаимодействия с полученными продуктами старения масла и топлива.

Относительно времени происходит неравномерное снижение концентрации присадок в СМ, так как данный процесс проходит довольно интенсивно и энергично в первоначальные часы работы двигателя, а далее со временем утихает. Получается, что происходит очень активное взаимодействие определенной присадки с поверхностью деталей, которые смазаны СМ, в первоначальный диапазон работы двигателя [249, 262, 269-274].

4.3 Классификация моторных масел и требования, предъявляемые к ним

Моторные масла (М) предназначаются для смазывания поршневых ДВС.

Усовершенствованные современные М представляют собой легированные СМ. В своем составе они содержат пару легирующих добавок, которые в значительной степени улучшают свойства основы СМ.

Саму основу М называют БМ. Три типа М различают в зависимости от происхождения БМ:

- синтетическое;
- полусинтетическое;
- минеральное.

Выделяя из нефти подходящих фракций и следующих за ней операций их очистки, получают минеральные БМ [275]. При проведении процесса очистки от масляных дистиллятов отделяют легко окисляющиеся углеводороды, асфальтово-

смолистые вещества, органические вещества, в состав которых входят атомы серы, азота, а также парафины, которые имеют достаточно высокую температуру плавления, путем проведения очистки.

Минеральные БМ представляют собой смесь большого разнообразия УВ с различным строением молекул, у которых состав заранее предопределяется природой и качеством исходной нефти (сырья). Это принципиальный отличительный признак минеральных БМ от синтетических.

БМ, которые получают при проведении синтеза однородных органических соединений, обладающих благоприятными свойствами (высокой стойкостью к процессу окисления, значительно низкой температурой застывания, хорошей вязкостно-температурной характеристикой, хорошей смазывающей способностью и т.д.) называют синтетическими [276-278]. Алкилбензолы, эфиры двухосновных КК или полиолов, поли- α -олефины нашли свое применение в качестве синтетических компонентов М.

В состав полусинтетических масла входят ММ и синтетические продукты, которые смешиваются в рациональных соотношениях, как базовые компоненты. За счет этого значительно снижается цена без утраты преимуществ синтетических М.

Показатель вязкости масла является важным показателем качества, который зависит от конструкции, температуры окружающей среды, режима работы двигателя и степени его износа.

На рынке автомобильного парка в России представлены и используются М и отечественного, и импортного производств, причем их классификации в некоторой степени отличается друг от друга [279-280]. В зарубежных странах системой классификации используется спецификация SAE J300, а ГОСТ 17479.1-85 [281] – в России. Аббревиатура SAE (Society of Automotive Engineers) – «Общества Автомобильных Инженеров США».

По данным двум классификациям вязкость выражается в условных единицах, которые характеризуют комплекс вязкостных свойств масел. Все масла по ГОСТ17479.1-85 подразделяются на классы вязкости, а по спецификации SAE - степени вязкости [282]. При условиях, близких к реальным, определяются вязкости

масел, исходя из SAE J300. Для масел, эксплуатируемых зимой, устанавливается минимальное значение кинематической вязкости при $t=100^{\circ}\text{C}$ и максимальное – динамической вязкости при низких температурах. А для летних масел выставлены диапазоны минимальных величин кинематической вязкости при температуре 100°C , динамической - при 150°C и градиенте скорости сдвига, равной 10^6 c^{-1} .

Обладая слабой зависимостью вязкости от температуры, по одному из зимних и одному из летних масел отвечают данным требованиям всесезонные масла [283, 284].

Интенсивность снижения вязкости для большинства M одинакова, и она рассчитывается по нижеприведенной формуле [279-280] (4.1):

$$v_t = v_{100} \cdot C_t \quad (4.1)$$

где v_{100} - кинематическая вязкость при 100°C , $\text{мм}^2/\text{с}$ (сСт);

C_t - средний вязкостно-температурный коэффициент (4.2);

v_t - кинематическая вязкость при некоторой температуре, $\text{мм}^2/\text{с}$ (сСт);

тогда вязкостно-температурный коэффициент рассчитывается, как (4.2):

$$C_t = \frac{1}{e^{\frac{t}{103}} - 1,63} \quad (4.2)$$

где t - температура определения, $^{\circ}\text{C}$.

При работе узлов на вязкость масла влияют параметры – давление и температура. Вязкость возрастает, начиная с 5 МПа и выше, и при проектировании систем фильтрации и узлов трения, которые работают перед фильтром и после него на перепаде давления, это необходимо учитывать. К примеру, давление во втулках шатунов способно повыситься до 50-90 МПа, в подшипниках коленчатого вала достигает 20-35 МПа. При данных давлениях значение вязкости увеличивается.

Зависимость параметра вязкости от давления контролируется следующей формулой [279, 280] (4.3):

$$v_p = v_a \cdot \beta^p \quad (4.3)$$

где v_a - вязкость масла при атмосферном давлении;

β – коэффициент (для минеральных масел - 1,002-1,004);

P – давление;

ν_p - вязкость масла (в зависимости от P).

4.4 Применение промышленных масел

Применение промышленных масел (ИМ) связано с промышленными предприятиями для смазки машин, станочного оборудования и механизмов. ИМ обычно применяются при относительно невысоких температурах – не выше 100°C, а чаще в диапазонах температур 40-60°C и при отсутствии прямого контакта с горячим воздухом, водяным паром и другими воздействиями, которые могут привести к физико-химическим превращениям углеводородных веществ, которые входят в состав масла. Вследствие попадания в ИМ частиц металла (в частности, при смазке металлообрабатывающих станков), в абразивном износе деталей, атмосферной пыли, волокон (в большей части при смазке текстильного оборудования), забивании масляных каналов и маслоочистительных устройств, повышении склонности масла к пенообразованию и окислению, интенсификации коррозионных процессов загрязняется масло.

Протеканию аутоокисления масел при небольшой скорости способствует умеренная температура эксплуатации ИМ, поэтому норма на стабильность против окисления не учитывается в ГОСТах РФ для этой группы масел [278, 285-286].

При эксплуатации ИМ протекает процесс накопления смолисто-асфальтеновых веществ, которые образуются при окислительных процессах в присутствии частиц металла – катализатора. Это приводит к формированию осадков и забиванию трубопроводов и агрегатов [287-289]. Выше обозначены реакции, которые приводят к появлению данных осадков.

В процессе окисления масла молекулярным кислородом при температуре 120°C Типке и Гейден установили, что в случае если скорость кислорода будет один-два пузырька в секунду, то в зависимости от силы их катализирующего действия порядок расстановки металлов будет таков: Al и Zn в комбинации с Cu, которая покрыта окислами, Cu чистая, медь, покрытая окислами – все они имели незначительное влияние. Авторами также исследованы влияния окислов металлов

и разных солей на реакцию окисления масел. Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее влияют на стабильность масел соединения слабо основного характера: $MgCO_3$, MgO , ZnO и Al_2O_3 . С передачей кислорода же связано действие сильных оснований [289-291].

Влияние Cu на окисление нефтяного масла изучал Креулен. Он установил, что при добавлении к 250 г масла 18 г тонкого порошка Cu индукционный период окисления приравняется к нулевому значению. Но в случае увеличения количества Cu до 50 г также на 250 г масла, то снова появляется индукционный период процесса окисления, к тому же его продолжительность с добавлением Cu возрастает. Подобное действие оказывает и окись Cu . Возрастание индукционного периода при увеличении количества Cu связано с адсорбированием на поверхности Cu естественных антиокислителей. В этом случае индукционный период стремится к значению, равному нулю. Дальнейшее введение Cu влечет стремительно быстрое увеличение твердой фазы [250, 276].

По внешнему потемнению масла, загустеванию, появлению резкого кислого запаха и выделению осадков можно судить о степени отработанности ИМ. Исходя из литературных данных, выделенные осадки можно подразделить на три типа [270, 276, 278]:

1) липкие, в некоторых случаях крупитчатые, темные, они преимущественно формируются в присутствии некоторого количества воды, содержание которой возможно в системе смазки оборудования;

2) очень вязкие вещества, более светлые, для данного типа осадков характерно затвердевание в лакообразную плотную массу под влиянием кислорода и нагрева;

3) осадки напоминают тонкодиспергированный уголь, крупитчатые и темные.

Как показал Черножуков [244, 276], осадки первого типа – это карбены, карбоиды и асфальтены. В ИМ, которые работают в разных станках и машинах, преобладают асфальтены в осадках первого типа.

Осадки второго типа представляют собой смесь химических соединений, которые условно можно охарактеризовать как оксикислоты. Они имеют достаточно высокие эфирные числа, и это явление можно объяснить наличием в них также эстолидных, лакгидных и лактонных группировок [244, 245, 276]. Также в данных продуктах присутствуют кетокислоты. Когда в осадках второго типа больше эстолидов (продуктов конденсации оксикислот) и в случае большой плотности осадков, чем будет выше температура смазываемых деталей. Продукты глубокой конденсации эстолидов – это высокомолекулярные асфальтогеновые кислоты, переходящие впоследствии в карбоидообразное состояние. Они похожи на гуминовые вещества углей по тривиальному элементарному составу. Данный путь конденсации оксикислот осуществим и при более низких температурах диапазона 50-100°C, и при достаточно продолжительной работе масел.

Конечные продукты конденсации оксикислот осаждаются и имеют вид твердых лакообразных веществ на разных участках и частях оборудования, создавая значительные осложнения при работе и вызывая остановку агрегата часто.

Соли карбоновых кислот и оксикислот (в частности, свинцовые, медные, железные и т.д.), формирующиеся в результате реакции металлов с данными кислотами с в присутствии кислорода и воды относятся к осадкам третьего типа. Содержание нерастворимых осадков третьего типа в нефтяном масле приводит к появлению в масляных баках разного оборудования стойких эмульсий [244, 246, 249].

Как видим, нефтяные масла претерпевают во время работы глубокое изменение их химического состава. Возобновление качества уже использованных нефтяных масел может быть возможным в процессе их эксплуатации в случае исследования процесса поэтапного формирования, существования и разрушения надмолекулярных химических структур.

4.5 Биологическое загрязнение смазочных масел

СМ являются достаточно питательной средой для разного вида простейших грибов, бактерий и микроорганизмов [239, 248, 253, 258, 292-295].

В природе существует более 15000 видов микроорганизмов, из них способны окислять УВ, их включая в свой обмен веществ, около двух сотен видов (Рисунок 4.10) [292, 294]. Наиболее чаще всего из выявленных культур в СМ встречаются микроорганизмы следующих видов: *Penicillium veracosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Scopulariopsis brevicanlis*, *Aspergillus versicolor*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis* [296-300]. Они все являются высокоактивными организмами, их ферменты способны воздействовать на огромное количество питательной среды в единицу времени.

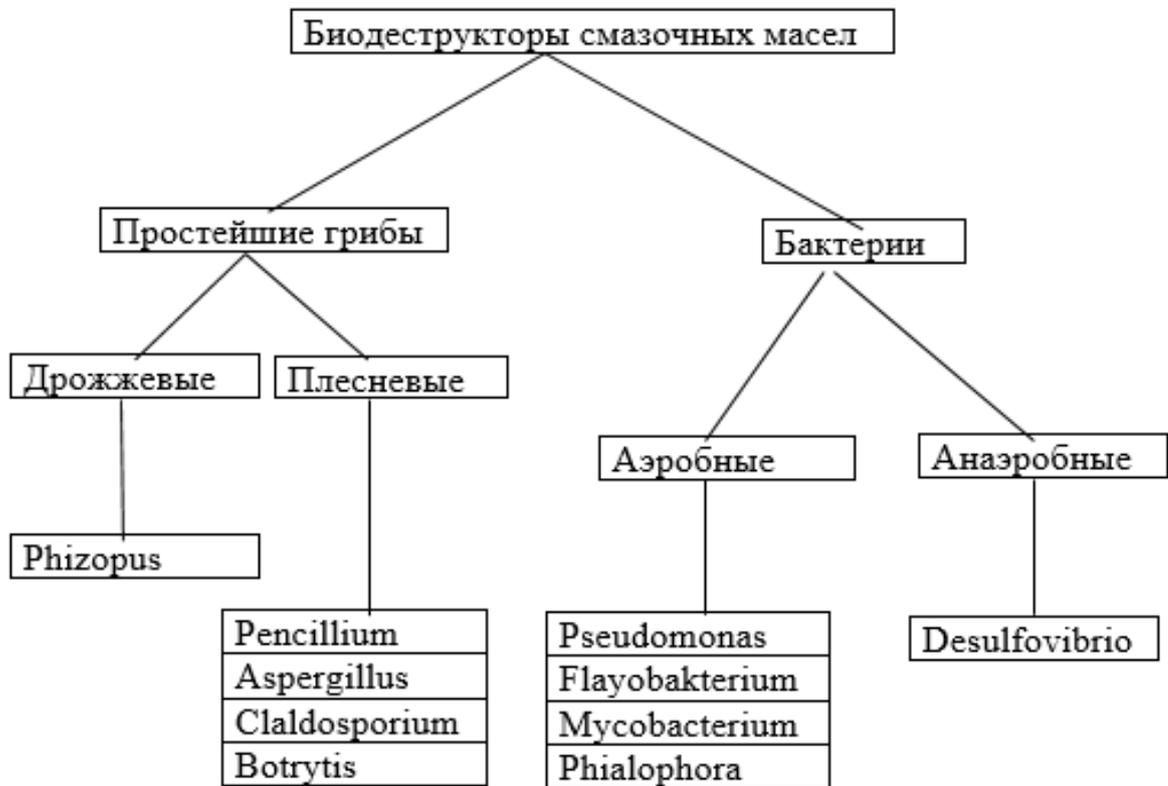


Рисунок 4.10 – Классификация биодеструкторов СМ

Наращение микробной массы идет достаточно быстрыми темпами и астрономическими цифрами характеризуется скорость размножения микроорганизмов.

Сам размер микроорганизмов достигает несколько миллиметров, они возрастают вдвойне и каждые 20 минут делятся. Данному явлению в значительной мере способствуют нетоксичные соединения, органические загрязнения, пыль и т.д., которые попадают в СМ и тем самым создают для микроорганизмов дополнительную питательную среду [294, 300-301].

С помощью окислительных процессов энергию получают все биологические системы, в частности, микроорганизмы. При протекании аэробных процессов водород взаимодействует с кислородом воздуха с получением воды. Данные процессы достаточно интенсивны в связи с тем, что полностью окисляется до H_2O и CO_2 большое количество органических веществ. Аэробные процессы проходят без доступа воздуха, в них водород взаимодействует с радикалом (нитратом или сульфатом) или органической молекулой. В случае дегидролиза более/менее восстановленного продукта происходит чаще всего биохимическое окисление. Биологическими системами вырабатывается энергия, которая сохраняется и применяется в виде высокомолекулярных связей. Данные связи в микробной клетке накапливаются и расходуются по ходу надобности в качестве источников энергии. Применение микроорганизмами углеводов возможно представить как химическую реакцию, в которой окисляются восстановленные соединения при непосредственном участии катализаторов – ферментов [294].

Исследование закономерностей усвоения углеводов микроорганизмами [301] показывает, что они способны к избирательности к окислению субстрата, и к определенным группам углеводов адаптируются их ферментные системы.

Показано, что микроорганизм способен расти на единственном углеводороде и не развиваться на соседнем, который близок к первому и по строению, и по химическим и физическим свойствам. К примеру, *Pseudomonas methanica* на алканах выше *n*-бутана не развивается [292, 294, 302]. Также установлено, что *n*-парафины легче всего подвергаются микробиологическому окислению. Данный

факт послужил как основа для практического применения микробного процесса для депарафинизации нефтепродуктов и нефтей. Выяснено, что тяжелым и средним ароматическим УВ СМ свойственна устойчивость к поражению микроорганизмами, а, к примеру, полностью ими поражаются парафинонафтендовые УВ. Почти во всех случаях, изоалканы, имеющие разветвленные структуры, также, как и средние и тяжелые ароматические УВ, оказываются устойчивыми к микроорганизмам.

Легкие ароматические УВ достаточно устойчивы. Они в меньшей степени оказываются пораженными микроорганизмами, чем смолистые соединения, но в большей степени, нежели парафинонафтендовые [243, 246, 249, 302].

Достаточно легко ненасыщенные алифатические УВ окисляются микроорганизмами. Большое количество разновидностей бактерий и грибов представлено в литературных данных, усваивающих олефины. При рассмотрении механизма реакции окисления, то осуществляется прямая атака на СН_3 -группу парафинового УВ или происходит эпоксидирование непредельной связи.

Плесневыми грибами и бактериями очень легко окисляются алициклические УВ. Вначале процесса окисления образуются диолы. Продукты окисления присоединяются к обмену веществ самой микробной клетки и в дальнейшем контролируют ее развитие для протекания дальнейшего окисления.

Также единственным источником питания микроорганизмов являются ароматические УВ, но только для некоторых видов. Они способствуют распаду ароматических УВ до образования трикарбоновых кислот, которые далее потребляются клеткой [243, 246, 249]. В случае биопоражения индивидуальных УВ реакционная способность соединения по мере усложнения молекул возрастает, как и при автоокислении. Устойчивость к микроорганизмам у нафтендовых УВ снижается с увеличением числа ядер. У аренов и нафтендов удлинение алкильной боковой цепи приводит к снижению устойчивости структуры к микроорганизмам. Устойчивость к микроорганизмам обнаружена у разветвленных парафинов, аренов и нафтендов с боковой разветвленной цепью (изопропилциклогексан, изопропилциклопентан, изооктан). УВ симметричного строения (1,4-

дитретбутилбензол, 1,3,5-трифенилбензол, 1,3,5-триметилбензол) не подвергаются действию микроорганизмами [249]. Изучением значительного числа образцов нефтепродуктов [264-265, 287-288, 294], которые отобраны на местах потребления и хранения, показано и установлено, что они, главным образом, способны к поражению не в процессе эксплуатации, а при длительной транспортировке и хранении.

Значительно существенным изменениям подвергаются свойства СМ при их микробиологическом поражении [292]. Наиболее ярко выражены эти явления у свойств СМ, которые находятся в непосредственной зависимости от их УВ состава (молекулярный вес, температура застывания, кинематическая вязкость), и от содержания продуктов обмена веществ микроорганизмов и низкомолекулярных органических кислот (щелочное и кислотное число, число омыления, угол диэлектрических потерь, йодное число) [292].

В СМ при протекании биodeградации содержатся осадки, органические кислоты с длинными углеводородными цепочками, вода, насыщенные УВ, смолы и другие [243-244, 253, 261]. Эти явления могут привести к возникновению стойкой водомасляной эмульсии, неприятного и резкого запаха, засорению коммуникаций малого сечения и фильтров биомассой, скорому ржавлению чугунных и стальных поверхностей, значительному отложению нагара на поршнях, клапанах и т.д., повышению кислотности масла, повышенной липкости масла, разжижению масла, значительному образованию шлама в маслосборнике и картере [303-307].

4.6 Назначение смазочных масел

По назначению СМ подразделяются на турбинные, моторные, индустриальные, трансмиссионные и масла разного назначения – цилиндровые, компрессорные, изоляционные и холодильные.

СМ независимо от назначения выполняют нижеприведенные основные функции:

- 1) снижают между движущимися поверхностями трение;

- 2) предотвращают заедание и уменьшают износ;
- 3) из зоны трения удаляют продукты изнашивания;
- 4) от трущихся поверхностей отводят тепло;
- 5) поверхности деталей защищают от коррозии;
- 6) между сопряженными деталями уплотняют зазоры;
- 7) ударные нагрузки демпфируют;
- 8) вибрацию и шум снижают.

В соответствии с назначением СМ устанавливается совокупность их свойств. Качество СМ обуславливается в значительной степени уровнем свойств. Ниже приведены свойства, являющиеся основными для большинства группировок СМ.

Не стойки к влиянию микроорганизмов смазочные материалы и СМ, которые применяются в разных отраслях промышленности [308]. Микроорганизмы из почвы, воздуха и воды с легкостью попадают в СМ и при некоторой температуре, определенной влажности порядка 0,01–0,02% воды в присутствии минеральных загрязнений их некоторые группы активно размножаются, так как ингредиенты СМ служат источником питания для них [309]. В итоге жизнедеятельность микроорганизмов способствует разложению СМ и повреждению контактирующих конструкций и материалов с ними [310-311]. В результате СМ являются совершенно непригодными к применению их по прямому назначению. Степень загрязнения изучаемых СМ микроорганизмами напрямую зависит от условий транспортировки и хранения. Учитывая данные условия, изменяется и качественный, и количественный состав микрофлоры. Большое число исследования зарубежных и отечественных ученых показывают то, что наиболее эффективный способ борьбы с микроорганизмами СМ – это использование биоцидов – антимикробных присадок [312-314]. Также помимо способности подавлять рост биологического поражения присадки, используемые в качестве биоцидов, не должны негативно влиять на физико-химические свойства СМ.

Несмотря на сколько открыты и развиты на сегодняшний день технологии и техника, всё равно вопрос биологического поражения СОЖ и СМ остается актуальным. Активно размножаться биологическим микроорганизмам в топливах

позволяют такие параметры, как: содержание минеральных загрязнений, воды около 0,01-0,02% и оптимальная температура в диапазонах порядка 3-15 до 35-400°C. От УВ состава нефтепродуктов зависят глубина и скорость биологического окисления и поражения. УВ с линейным нормальным строением молекул способны к значительно более быстрому разрушению, нежели их изомеры с разветвленными боковыми цепями. Менее биологически стойки парафиновые УВ, чем ароматические УВ, поэтому СМ, в состав которых входят преимущественно парафиновые УВ, значительно больше и быстрее подвергаются биологическому поражению и разрушаются [315-316].

Причиной возникновения колоссальных проблем при транспортировке, хранении и при эксплуатации нефтепродуктов в технике является способность микроскопических грибов и бактерий усваивать УВ нефти [309, 311, 316].

СМ, которые биологически повреждены, характеризуются наличием слизи или осадка, при этом существенно меняются основные показатели, такие как кислотность и т.д. Жировые эмульсии и СМ приобретают неприятный запах, также уменьшается их вязкость, расслаиваются и вспучиваются эмульсии, также увеличивается КЧ. Если основные физико-химические показатели СМ остаются прежними при наличии биологического поражения в СМ, то это не значит, что оно действительно повреждено [317-318].

4.7 Объекты исследований, вспомогательные материалы и методики исследования биостойкости смазочных масел

В процессе исследования обнаружены и выделены микроорганизмы, повреждающие некоторые СМ, а также изучены их способности утилизировать УВ СМ как единственный материал энергии и углерода.

Объектами проведенных исследований служили следующие смазочные масла:

- индустриальное масло марки И-12А;
- моторные масла марок М-8, М-11, М-12;

– турбинное масло марки Т-1500.

Биостойкость СМ определялась по ГОСТ 9.052-88 [319] и ГОСТ 9.082-77 [320]. Из проб масел, хранящихся в различных условиях, были выделены штаммы бактериальных и грибковых культур.

Для выделения смеси микроорганизмов использовали метод накопительной культуры углеводородокисляющих бактерий. В колбу емкостью 250–300 мл наливали 100 мл жидкой минеральной питательной среды состава:

- K_2HPO_4 – 0,5 г/л
- $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$ – 0,3 г/л
- $FeCl_3$ – 0,01 г/л
- $NaCl$ – 0,1 г/л
- $CaCl_2$ – 0,1 г/л
- $NaNO_3$ – 2,5 г/л
- дистиллированная вода – 1000 мл.

Как единственный материал энергии и углерода добавляли 1 г смазочного масла. Инкубирование проводили 180 об/мин на качалке 6–7 суток при заданной температуре 30°C. После инкубирования из этой колбы делали посев на твердую питательную среду мясо-пептонного агара (МПА). Через 3–4 дня производили визуальное описание колоний микроорганизмов разной формы и цвета.

После получения чистых культур их выращивали при 28°C три дня. Количественный учет и выделение микробиологических культур проводили на питательных средах чашечным методом [321-322].

4.8 Анализ окисления углеводов смазочных масел микробиологическими культурами

При наличии газообразного кислорода ферментативным путем осуществляется микробиологическое окисление алифатических и алициклических УВ.

Вероятное место начальной атаки молекулярного кислорода на УВ цепь является или один из терминальных метильных углеродов, или углерод в α -положении. Сначала образуется спирт, далее альдегид и кислота. Получение жирных кислот и первичных спиртов в процессе окисления *n*-парафинов приводит к возможности протекания монотерминального окисления *n*-парафинов [322-325].

На сегодняшний день существует две теории относительно механизма микробиологического окисления молекулы УВ. Ученый Ж. Сенез считает, что путем дегидрогенизации молекула окисляется с последующим присоединением воды или кислорода по месту двойной связи и последующим образованием первичного спирта. По мнению другого автора [326], для низкомолекулярных парафиновых УВ процесс дегидрогенизации специфичен и вовсе отсутствует при разрушении высших УВ, т.к. они не растворимы в воде и также термодинамические условия неблагоприятны для данной реакции. УВ, в состав которых входит меньше 10 атомов углерода, мало растворимы в воде, а получаемые из них олефины нерастворимы вовсе, что сдвигает реакцию в сторону окисления [325]. Более вероятно, по Лидбеттеру-Фостеру, гидропероксидация УВ [80]. Биологическое окисление парафиновых УВ сходится по теории Баха-Энглера с классическими положениями о химическом окислении УВ (Рисунок 4.11):

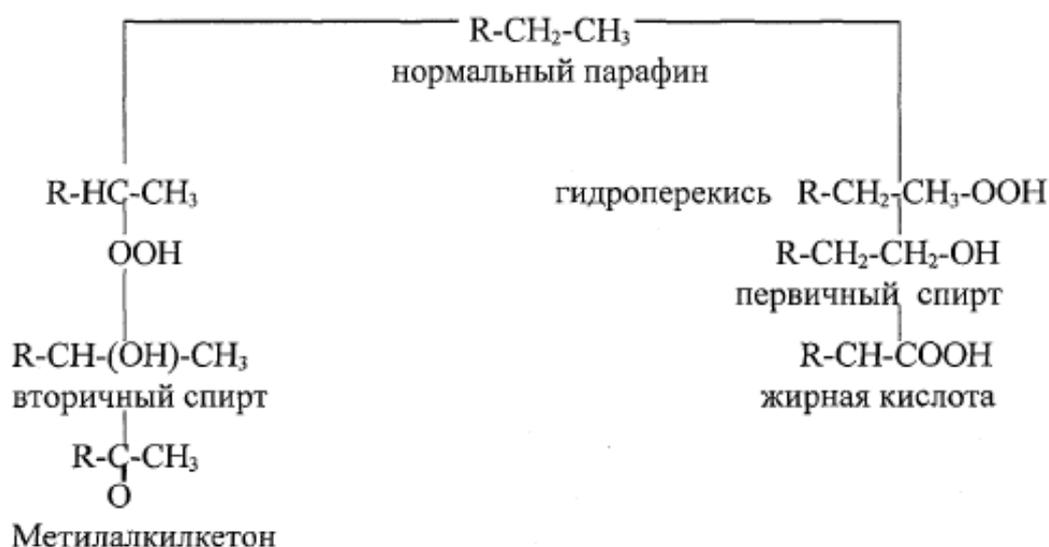


Рисунок 4.11 – Механизм микробиологического окисления молекулы УВ

Далеко не все микроорганизмы способны окислять бензол, лишь виды: *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Nocardia*, *Mycobacterium*. В процессе его окисления микроорганизмами разного вида вначале выделялся продукт – *транс*-диоксигидразопроизводное пирокатехина, а далее после дегидрирования получали пирокатехин. Затем он при раскрытии ароматического кольца между углеродами в положениях 1 и 2 превращается в *цис*-муконовую кислоту или в случае раскрытия кольца между углеродными атомами в положении 2 и 3 в полуальдегид α -оксимуконовой кислоты. В свою очередь, эти вещества в дальнейшем преобразуются в простые структуры, которые усваиваемы микроорганизмами по циклу Кребса [302, 309, 311] (Рисунок 4.14).

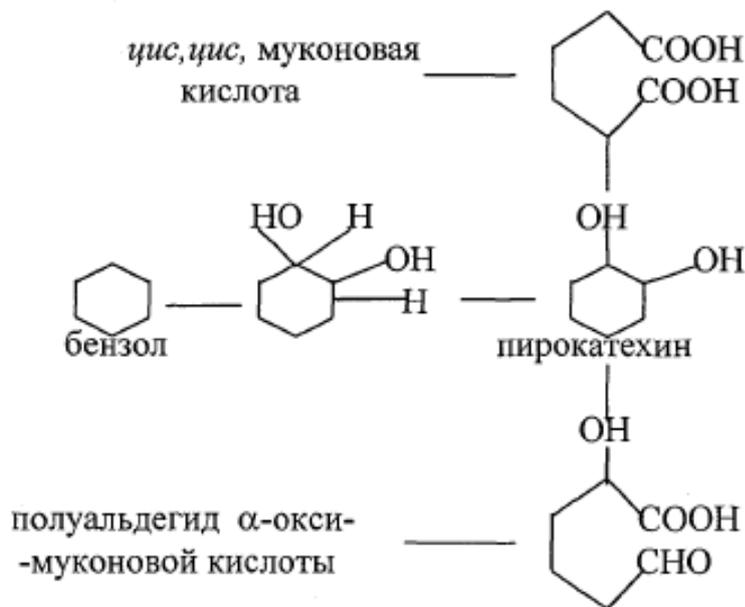


Рисунок 4.14 – Окисление бензола микроорганизмами

Авторы [302, 309, 315-316] показывают, что алкилированные бензолы способны окисляться микробиологическими системами более интенсивней, нежели бензол, и процесс окисления будет осуществляться за счет алкильных боковых цепей [327, 328].

4.9 Результаты исследований поражения смазочных масел микроорганизмами

По степени деструкции масел и содержанию накапливаемой сухой биомассы оценивали активность роста микробиологических бактериальных культур (Рисунок 4.15). Весовым методом определяли концентрацию бактериальной биомассы после множественной промывки гексаном и последующей сушки до постоянной массы.

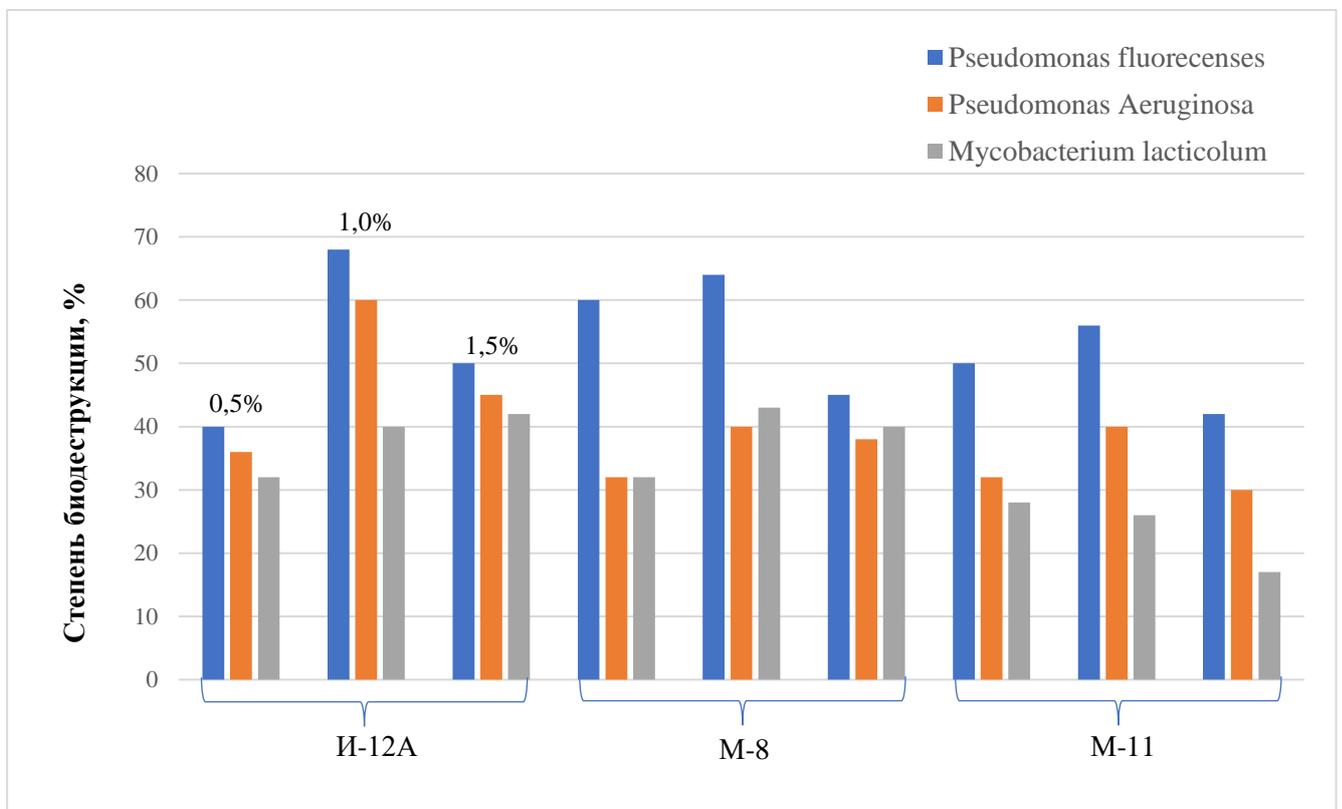


Рисунок 4.15 – Углеродоокисляющая активность микроорганизмов в различных маслах

Из проб, отобранных из хранящихся в различных условиях масел, обнаружены и выделены штаммы бактериальных и грибковых культур. Численность микроорганизмов в различных маслах была разная (Таблица 4.1). Присутствующая микрофлора представлена, в основном, бактериальными формами.

Таблица 4.1 – Численность изолятов микроорганизмов

Смазочное масло	Количество бактерий (МПА)	Количество грибов (СА)
И-12А	–	–
М-8	$45 \cdot 10^5$	$78 \cdot 10^4$
М-11	$17 \cdot 10^7$	–
М-12	$19 \cdot 10^7$	–
Т-1500	$14 \cdot 10^5$	–

Из результатов исследований следует, что максимальное количество микроорганизмов характерно для масел М-11 и М-12, где численность изолятов бактериальных структур составляла $17 \cdot 10^7$ кл/мл и $19 \cdot 10^7$ кл/мл, соответственно.

Из масел были выделены наиболее часто встречающиеся микроорганизмы: бактерии – *Pseudomonas fluorescences*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Nocardia*, *Mycobacterium lacticolium*, *Cladosporium resinae*.

В лабораторных экспериментах оценивалась способность микроорганизмов (выделенных из масел и коллекционных) использовать углеводороды исследуемых масел как единственного материал углерода (Рисунок 4.6, Таблица 4.2).

По биостойкости масел под воздействием чистых культур, выделенных грибов и бактерий визуально была определена агрессивность последних. Изолят *Pseudomonas fluorescences* наиболее активный в масле М-8.

Таблица 4.2 – Содержание изолятов микробиологических бактериальных культур при культивировании со смазочным маслом М-8

Количество суток	Количество углеводородокисляющих микроорганизмов, кл/мл		
	Масло М-8		
	<i>Pseudomonas fluorescences</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Mycobacterium lacticolium</i>
3	$15 \cdot 10^4$	$39 \cdot 10^4$	$20 \cdot 10^4$
10	$21 \cdot 10^5$	$13 \cdot 10^5$	$32 \cdot 10^4$
17	$32 \cdot 10^6$	$22 \cdot 10^6$	$62 \cdot 10^4$
24	$42 \cdot 10^7$	$19 \cdot 10^7$	$19 \cdot 10^5$
31	$57 \cdot 10^8$	$11 \cdot 10^8$	$67 \cdot 10^5$
38	$15 \cdot 10^9$	$52 \cdot 10^8$	$53 \cdot 10^6$
45	$51 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^7$	$13 \cdot 10^6$

52	$17 \cdot 10^7$	$25 \cdot 10^6$	$72 \cdot 10^5$
59	$27 \cdot 10^6$	$7 \cdot 10^5$	$83 \cdot 10^4$

Из данных Рисунков 4.16, 4.17 можно отметить, что на начальной стадии эксперимента число клеток бактерии было: 1 – $15 \cdot 10^4$ кл/мл; 2 – $38 \cdot 10^4$ кл/мл; 3 – $20 \cdot 10^4$ кл/мл. В дальнейшем в результате повышения скорости деления клеток на 38–45 сутки количество их увеличивается и достигает до: 1 – $59 \cdot 10^9$ кл/мл; 2 – $52 \cdot 10^8$ кл/мл; 3 – $53 \cdot 10^6$ кл/мл. Далее скорость роста падает и количество микроорганизмов уменьшается до 1 – $27 \cdot 10^6$ кл/мл; 2 – $7 \cdot 10^5$ кл/мл; 3 – $83 \cdot 10^4$ кл/мл.

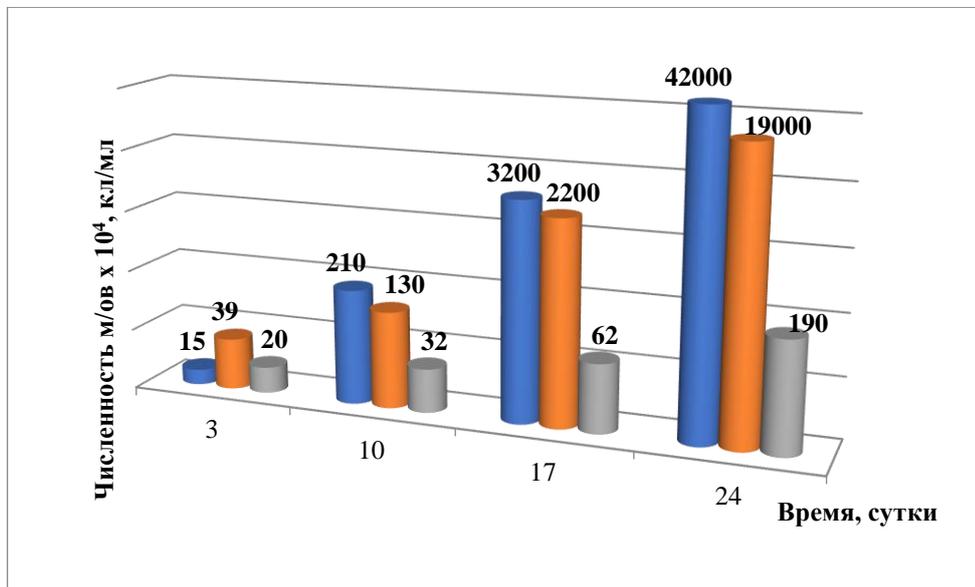


Рисунок 4.16 – Динамика роста углеводородокисляющих бактерий при культивировании с М-8 в конц. 0,1% за время длительного эксперимента (до 24 суток): 1 – *Pseudomonas fluorescens*; 2 – *Pseudomonas auruginosa*; 3 – *Mycobacterium lacticolum*

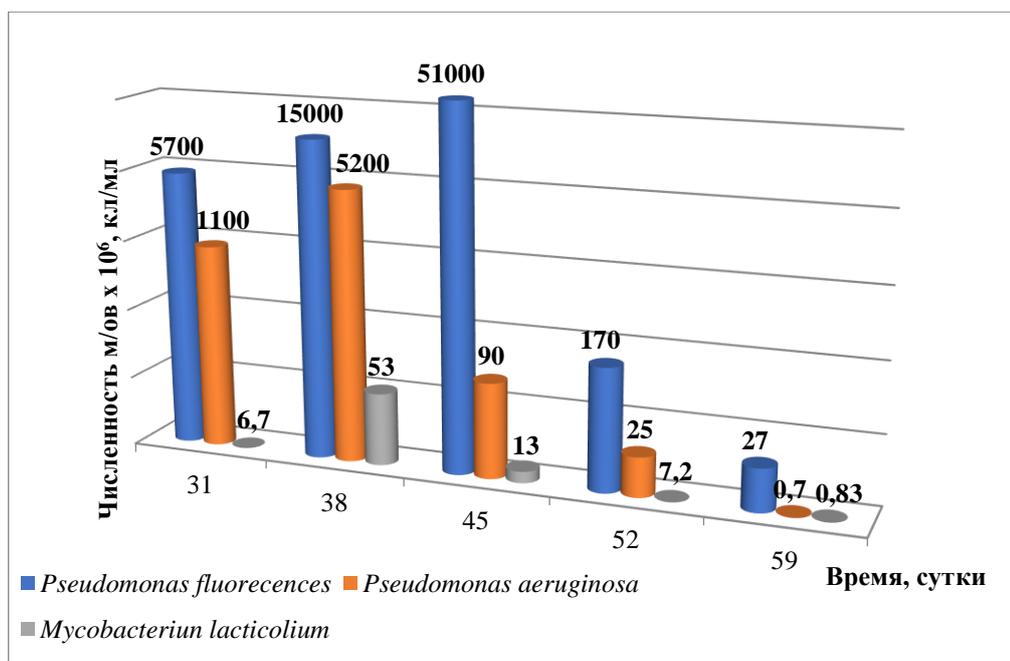


Рисунок 4.17 – Динамика роста углеводородокисляющих бактерий при культивировании с М-8 в конц. 0,1% за время длительного эксперимента (31-59 сутки)

В Таблице 4.2 приведены результаты изучения динамики роста численности исследуемых изолятов бактериальных культур в течение проведенного эксперимента. Видно, что наиболее активно используются масла изолятами рода *Pseudomonas*. Значения численности соответственно $51 \cdot 10^9$ – $62 \cdot 10^8$ кл/мл. При культивировании в смазочных маслах численность бактерий *Mycobacterium lacticolium* остается минимальной по сравнению с другими микробиологическими культурами на протяжении всего эксперимента $32 \cdot 10^4$ – $13 \cdot 10^2$.

Масло М-8 в концентрации 0,1% стимулирует рост изолята *Pseudomonas fluorescences* – численность резко повышается на 45 сутки эксперимента. На 45 сутки приходится пик численности. Более стабильные результаты показывает *Mycobacterium lacticolium* в течении всего эксперимента и количество численности повышается в меньшей степени по завершению эксперимента. На 38 сутки приходится пик численности.

По сравнению с культурами *Mycobacterium lacticolum* и *Pseudomonas aeruginosa* из результатов исследований можно зафиксировать значительную активность культуры *Pseudomonas fluorescens* в смазочном масле М-8.

Пик численности у *Pseudomonas aeruginosa* наблюдается на 31 сутки эксперимента. По сравнению с микробиологическими бактериальными культурами рода *Mycobacterium* культуры рода *Pseudomonas* обладают значительной активностью при культивировании со смазочным маслом М-8.

Выявлено, что выделенные штаммы по сравнению с тест-организмами лабораторной коллекции более интенсивно поражают исследуемые смазочные масла (Таблицы 4.3, 4.4).

Поражение масел грибами и бактериями условно оценивали по четырехбальной шкале:

- 0 – отсутствие роста микроорганизмов;
- 2 – промежуточное значение степени поражения;
- 3 – зарастание смазочного материала.

По Таблицам 4.3 и 4.4 видно, что штамм *Aspergillus niger* развивается на всех испытуемых образцах, а его коллекционный аналог – только на 4-х. Штаммы *Penicillium chrysogenum* развивались на 4-х образцах, их коллекционные аналоги – на 3-х. Степень зарастания масел составляла в основном 3 балла, а коллекционные – только 1 и 2. Исходя из результатов исследований, рекомендуется использовать новые, более активные культуры микроорганизмов (выделенные из объекта заражения). Это позволит подтвердить оценку биопоражаемости исследуемых материалов.

Оценена способность выделенных микроорганизмов разлагать УВ масел как единственный материал углерода (Таблица 4.5). Для проведения эксперимента были использованы 3 вида смазочных масел: И-12, М-8 и М-11 и 3 гетеротрофных изолята углеводородокисляющих бактерий, коллекционных аналогов бактерий: *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Mycobacterium lacticolum*.

Таблица 4.3 – Активность микробиологических культур к видам смазочных масел

№ п/п	Бактериальные культуры	Рост микроорганизмов по шкале 0-3, баллы						
		И-12А	М-8	М-11	М-12	Т-1500	АК-15	Т-46
1	<i>Pseudomonas fluoresces:</i>							
	Коллекционный	2	2	2	2	1	1	1
	Выделенный	3	3	2	3	2	2	1
2	<i>Pseudomonas aeruginosa:</i>							
	Коллекционный	1	2	1	1	1	1	
	Выделенный	2	3	3	2	1	1	1
3	<i>Rhodococcus luteus:</i>							
	Коллекционный							
	Выделенный	1	1	1	1	1	1	1
		2	2	3	2	2	2	1
4	<i>Rhodococcus otythopolis:</i>							
	Коллекционный	1	1	1	1	1	1	0
	Выделенный	1	2	2	2	1	1	1
5	<i>Mycobacterium lacticolum:</i>							
	Коллекционный	0	1	0	1	1	1	1
	Выделенный	1	1	1	1	1	2	1
6	Смесь бактерий: <i>Pseudomonas aeruginose</i> + <i>Mycobacterium lacticolum</i>							
	Коллекционный	2	2	2	1	1	1	1
	Выделенный	3	3	3	2	1	2	1

Таблица 4.4 – Рост грибковых форм на смазочных маслах

Штамм микроскопических грибов	Рост микроорганизмов по шкале 0-3, баллы						
	И-12А	М-8	М-11	Т-1500	АК-15	Т-46	
<i>Aspergillus niger:</i> из коллекции выделенный	2	2	1	0	1	-	
	3	3	2	1	2	-	
<i>Penicillium chrysogenum:</i> из коллекции выделенный	2	1	0	0	1	-	
	3	2	1	0	2	-	
Смесь грибов: из коллекции выделенный	2	2	0	0	1	-	
	3	3	2	1	2	-	

Варианты использования разных концентраций смазочных масел при культивировании позволили выявить оптимальный объем смазочного масла для значительного максимального выделения микробиологических систем, которые способны поражать эти субстраты. В процессе исследования установлено, что наиболее пригодной является концентрация масла 1,0% масс.

Таблица 4.5 – Изучение углеводородокисляющих способностей микроорганизмов в жидких средах

Культура	Конц. масла, %	рН до опыта	Биомасса после опыта, %	Степень утилизации, %	Степень биодеструкции, %
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	Масло И-12А				
	0,5	7,0	6,0	250	40
	1,0	7,0	7,2	325	68
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	1,5	7,0	6,8	310	50
	0,5	7,0	6,0	180	36
	1,0	7,0	6,8	270	60
<i>Mycobacterium lacticolum</i>	1,5	7,0	7,5	250	45
	0,5	7,2	7,0	120	32
	1,0	7,2	7,2	150	40
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	1,5	7,2	7,0	156	42
	Масло М-8				
	0,5	7,0	7,0	300	60
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	1,0	7,0	6,8	370	64
	1,5	7,0	7,2	420	45
	0,5	7,0	7,0	176	32
<i>Mycobacterium lacticolum</i>	1,0	7,0	7,2	260	40
	1,5	7,0	6,8	240	38
	0,5	7,0	6,5	115	32
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	1,0	7,0	6,8	160	43
	1,5	7,0	6,8	150	40
	Масло М-11				
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	0,5	7,0	6,4	200	50
	1,0	7,0	7,2	250	56
	1,5	7,0	7,0	270	42
<i>Pseudomonas Aeruginosa</i>	0,5	7,0	7,0	180	32
	1,0	7,0	7,0	230	40
	1,5	7,0	7,0	200	30
<i>Mycobacterium lacticolum</i>	0,5	7,0	7,0	100	28
	1,0	7,0	7,0	120	26
	1,5	7,0	7,0	82	17

Самым идеальным диапазоном для роста грибов является 4,5-5,0 (кислая среда), а для бактерий – 6,5-7,5 (слабокислая или нейтральная среда).

Таблица 4.6 – Активность микробиологических бактериальных культур к разному виду смазочных масел

И-12А	М-8	М-11	М-12	Т-1500	АК-15	Т-46
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> + <i>Mycobacterium lacticolum</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> + <i>Mycobacterium lacticolum</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Rhodococcus luteus</i>	<i>Rhodococcus luteus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> + <i>Mycobacterium lacticolum</i>	<i>Rhodococcus luteus</i>	<i>Rhodococcus luteus</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Rhodococcus otythopolis</i>	<i>Rhodococcus luteus</i>
<i>Rhodococcus luteus</i>	<i>Rhodococcus luteus</i>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	<i>Rhodococcus otythopolis</i>	<i>Rhodococcus otythopolis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> + <i>Mycobacterium lacticolum</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> + <i>Mycobacterium lacticolum</i>

Установлено, что на смазочных маслах И-12А, М-8, М-11, М-12 и Т-1500 культура *Pseudomonas fluorescens* проявляет наибольшую активность, а наименьшую – бактериальная культура *Mycobacterium lacticolum*. Установлено, что все бактериальные культуры имеют способность к увеличению численности в течение проведения эксперимента. Показано, что изученные микробиологические

культуры способны достаточно интенсивно усваивать углеводород нефтепродуктов. Чем больше нефтепродукта, тем более высокая численность бактериальных структур.

В Таблице 4.6 представлены зависимости между определенным видом бактериями и видами смазочных масел, где изоляты бактериальных культур указаны в порядке понижения их активности в смазочных маслах.

Для культуры *Pseudomonas fluorescens* наиболее выгодным субстратом являются И-12А, М-8, М-12, Т-1500, АК-15 и Т-46; для смеси бактерий *Pseudomonas aeruginosa* + *Mycobacterium lacticolum* – М-11. В смазочных маслах Т-1500 и Т-46 выявлено минимальное биопоражение бактериальными культурами. В результате выявлены зависимости между видом СМ, используемого микробиологическими системами в роли субстрата, и семейством/родом бактериальных культур [321].

Выводы по главе 4

1. В четвертой главе показано, что причиной возникновения колоссальных проблем при транспортировке, хранении и при эксплуатации нефтепродуктов в технике является способность микроскопических грибов и бактерий усваивать УВ нефти. От УВ состава нефтепродуктов зависят глубина и скорость биологического окисления и поражения. УВ с линейным нормальным строением молекул способны к значительно более быстрому разрушению, нежели их изомеры с разветвленными боковыми цепями. Менее биологически стойки парафиновые УВ, чем ароматические УВ, поэтому СМ, в состав которых входят преимущественно парафиновые УВ, значительно больше и быстрее подвергаются биологическому поражению и разрушаются.

2. Установлено, что одним из важных факторов старения СМ является их микробиологическое поражение бактериями и грибами. В четвертой главе проведен анализ и структурированы причины появления биологического поражения СМ бактериями и грибами. В работе рассмотрены изменения, которые

протекают при микробиологическом поражении в СМ, а также исследованы и приведены методы борьбы с микробиологическим поражением бактериями и грибами.

3. Показано, что органические соединения, в состав которых входят гетероатомы (O, N, S, металлы), относятся к гетероатомным или неуглеводородным веществам масляных фракций. До 20% масс. неуглеводородных соединений в виде нефтяных кислот, сернистых и смолисто-асфальтеновых веществ входят в состав масляных фракций.

4. Показано, что в природе существует более 15000 видов микроорганизмов, из них способны окислять УВ, их включая в свой обмен веществ, около двух сотен видов. Наиболее чаще всего из выявленных культур в СМ встречаются микроорганизмы следующих видов: *Penicillium veracosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Scopulariopsis brevicanlis*, *Aspergillus versikolor*, *Bacillus pumilus*, *Bacillus subtilis*. Они все являются высокоактивными организмами, их ферменты способны воздействовать на огромное количество питательной среды в единицу времени.

5. Исследованы факторы, которые влияют на жизнедеятельность бактерий и грибов. Большую значимость для их жизнедеятельности имеют такие факторы, как состав питательной среды, рН-среда, температура, наличие различных микроэлементов, воды, солей металлов.

6. Проанализированы общие схемы микробиологического поражения алициклических и ароматических углеводов смазочных масел.

7. Показано, что на всех видах изученных смазочных масел наибольшая активность достигается у микробиологических культур *Pseudomonas fluorescens*, а наименьшая – для *Mycobacterium lacticolum*. Установлено, что эксперимент в пределах 50-60 суток культивирования СМ является более оптимальным. Показано, что чаще всего СМ повреждаются 3 гетеротрофными изолятами углеводородокисляющих бактерий, которые относятся к родам: *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Pseudomonas fluorescense*.

8. Установлено, что гетеротрофные культуры, обнаруженные в экспериментах, способны к увеличению численности в течение проведения эксперимента. Причиной высокой численности микробиологических систем является большая концентрация добавляемого СМ.

9. По активности микробиологических культур и доступности для микроорганизмов углерода в СМ, их можно расположить в следующем ряду по убыванию: М-8 > И-12 > М-11 > М-12 > Т-1500 > АК-15 > Т-46. Установлено, что активней гетеротрофные бактериальные микроорганизмы используют УВ СМ М-8, а наименее – Т-46, что возможно связано с высокой степенью очистки СМ.

10. Усовершенствованные методы оценки эксплуатационных свойств смазочно-охлаждающих жидкостей и смазочных масел пригодны для практического использования на химико-технологических производствах с целью создания системы обработки основных параметров и минимальными затратами.

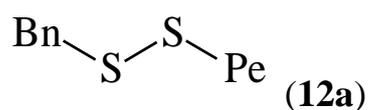
5 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЛКИЛ- И АРИЛСУЛЬФИДОВ

5.1 Синтез и идентификация полученных алкил- и арилдисульфидов

В работе проведен синтез класса дисульфидов общей формулы $R_1-S-S-R_2$. Дисульфид получали путем введения в раствор изопропилового спирта мелко измельченного едкого калия. К данной смеси при $t=60^\circ\text{C}$ добавляли прибавляли C_5H_{11} -меркаптан и в течение 1 ч. перемешивали. Далее к смеси после естественного охлаждения прибавляли измельченную S. При $t=60^\circ\text{C}$ в течение 5 ч. проводили реакцию. Прилили к полученному раствору бромистый Hр и вели реакцию при $t=60^\circ\text{C}$. Полученную смесь экстрагировали бензолом, далее промывали и над сульфатом натрия сушили. Конечную фракцию собирали при температуре, равной 162°C .

Синтез остальных алкилдисульфидов вели аналогично.

Регистрацию ИК-спектров полученных веществ вели в интервале $400-4000\text{ см}^{-1}$ на спектрометре UR-20: твердых образцов с применением суспензий в моторном масле М-8, а жидких – с применением жидкостных кювет.



Синтез ВпАмдисульфида. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 16,8 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 31,2 г Аммеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^\circ\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 9,6 г порошок S и при $t=60-70^\circ\text{C}$ 5 ч. перемешивали. После охлаждения добавили по каплям 37,95 г хлористого Вп. Раствор перемешивали и нагревали до $t=60^\circ\text{C}$ 2 ч. Полученную смесь подкислили HCl, промыли и над сульфатом натрия

сушили. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$$T_{\text{кип}} = 145^{\circ}\text{C} / 0,7 \text{ мм рт.ст.}$$

Выход продукта 34 г (50,5%)

$$n_d^{20} = 1,5474$$

$$d_4^{20} = 1,0198$$

MR_D(теор.) 69,96; MR_D(найд.) 70,32.

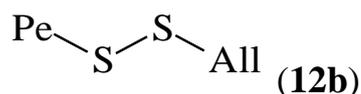
Б.ф. C₁₂H₁₈S₂

ИК-спектр (ν см⁻¹): 3004-3061 (CH_{аром})

1660-1945 (абертон)

1661, 1540, 1450 (аром.)

657 (C-S)



Синтез AmAlI дисульфида. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 16,8 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 31,2 г Amмеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^{\circ}\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 9,6 г порошок S и при $t=60-70^{\circ}\text{C}$ 5 ч. перемешивали. После охлаждения добавили по каплям 22,95 г хлористого AlI. Раствор перемешивали и нагревали до $t=60^{\circ}\text{C}$ 2 ч. Полученную смесь подкислили HCl, промыли и над сульфатом натрия сушили. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$$T_{\text{кип}} = 104-105^{\circ}\text{C} / 0,8 \text{ мм рт.ст.}$$

$$n_d^{20} = 1,5132$$

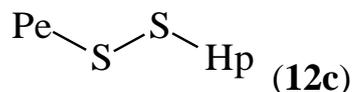
$$d_4^{20} = 0,9674$$

Выход продукта 28,3 г (53,6%)

MR_D(теор) 54,44, MR_D(найд.) 54,71

Б.ф. C₈H₁₆S₂

ИК-спектр (ν см⁻¹): 3082,9 (C-H)
 1617-1635 (C-C)
 644 (C-S)



Синтез AmHрдисульфида. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 16,8 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 31,2 г Аммеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^\circ\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 9,6 г порошок S и при $t=60-70^\circ\text{C}$ 5 ч. перемешивали. После охлаждения добавили по каплям 53,7 г бромистого Hr. Раствор перемешивали и нагревали до $t=60^\circ\text{C}$ 2 ч. Полученную смесь подкислили HCl, промыли и над сульфатом натрия сушили. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$T_{\text{кип}} = 178-180^\circ\text{C} / 1,5$ мм рт.ст.

Выход продукта 50,5 г (71,9%)

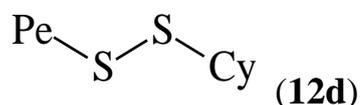
$n_{\text{d}}^{20} = 1,5474$

$d_4^{20} = 0,9167$

$MR_{\text{D}}(\text{теор}) 73,50$; $MR_{\text{D}}(\text{найд.}) 73,54$.

Б.ф. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{S}_2$

ИК-спектр (ν см⁻¹): 778 (C-S)



Синтез AmCудисульфида. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 16,8 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 31,2 г Аммеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^\circ\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 9,6 г порошок S и при $t=60-70^\circ\text{C}$ 5 ч. перемешивали. После охлаждения

добавили по каплям 49,9 г бромистого Су. Раствор перемешивали и нагревали до $t=60^{\circ}\text{C}$ 2 ч. Полученную смесь подкислили HCl, промыли и над сульфатом натрия сушили. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$$T_{\text{кип}} = 140-142^{\circ}\text{C} / 1,5 \text{ мм рт.ст.}$$

$$n_d^{20} = 1,5088$$

$$d_4^{20} = 0,9799$$

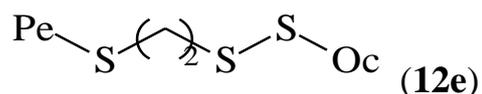
Выход продукта 38,4 г (58,7%)

$MR_D(\text{теор})$ 66,65, $MR_D(\text{найд.})$ 66,41

Б.ф. $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{S}_2$

ИК-спектр ($\nu \text{ см}^{-1}$): 1448 (C-H в цикле)

781 (C-S)



Синтез АнтиоэтилОсдисульфида.

Первая стадия. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 14 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 96,5 г Осмеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^{\circ}\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 8 г порошок S и при $t=60-70^{\circ}\text{C}$ 5 ч. перемешивали.

Вторая стадия. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта и 5 г гидроксида натрия в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром, при $t=70^{\circ}\text{C}$ перемешивали 2 часа до растворения. Вносили по каплям 26 г Аммеркаптана и в течение 2 ч. перемешивали при $t=60-70^{\circ}\text{C}$. Добавляли 24,5 г дихлорэтана после охлаждения и при $t=60-70^{\circ}\text{C}$ 2-3 ч. перемешивали. Прибавили к смеси полученную в первой стадии калиевую соль Осдисульфида, нагрели при $t=60-70^{\circ}\text{C}$ 2 ч. Смесь отфильтровали, экстрагировали CHCl_3 , промыли и сушили над сульфатом натрия. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$T_{\text{кип}} = 198-199^{\circ}\text{C} / 1 \text{ мм рт.ст.}$

$n_{\text{d}}^{20} = 1,5045$

$d_4^{20} = 0,9614$

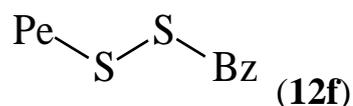
Выход продукта 31,7 г (41,2%)

$MR_{\text{D}}(\text{теор}) 95,23, MR_{\text{D}}(\text{найд.}) 94,92$

Б.ф. $\text{C}_{15}\text{H}_{32}\text{S}_3$

ИК-спектр ($\nu \text{ см}^{-1}$): 508 (S-S)

681 (C-S)



Синтез AmVzдисульфида. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 16,8 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 31,2 г Аммеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^{\circ}\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 9,6 г порошок S и при $t=60-70^{\circ}\text{C}$ 5 ч. перемешивали. После охлаждения добавили по каплям 42,15 г хлористого Vz. Раствор перемешивали и нагревали до $t=60^{\circ}\text{C}$ 2 ч. Полученную смесь подкислили HCl, промыли и над сульфатом натрия сушили. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$T_{\text{кип}} = 127-129^{\circ}\text{C} / 1,5 \text{ мм рт.ст.}$

$n_{\text{d}}^{20} = 1,5000$

$d_4^{20} = 1,0045$

Выход продукта 35,2 г (48,9%)

$MR_{\text{D}}(\text{теор}) 69,91, MR_{\text{D}}(\text{найд.}) 70,26$

Б.ф. $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{OS}_2$

ИК-спектр ($\nu \text{ см}^{-1}$): 1718, 1693, 1666 (C=O)

3062, 3084 (C-H_{аром})

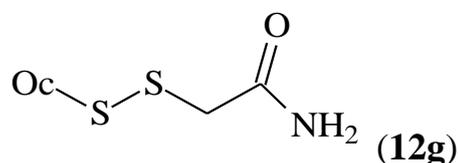
1604,1583 (C-C_{аром})

770 (C-S)

551 (S-S)

2856, 2957 (C-H в C₅H₁₁)

1378, 1175, 729 (деформ.)

1465(δ_{CH})

Синтез Осдитиоацетамида. Смешали 100 мл *i*-Pr спирта в трехгорлой колбе с капельной воронкой, обратным холодильником, механической мешалкой и термометром и 14 г гидроксида калия и перемешивали при 60°C до полного растворения. Вносили по каплям 36,5 г Осмеркаптана и в течение 1 часа перемешивали при $t=60^\circ\text{C}$. Далее к смеси после ее охлаждения прибавили по порциям 8 г порошок S и при $t=60-70^\circ\text{C}$ 5 ч. перемешивали. После охлаждения добавили по каплям 23,4 г хлорацетамида. Раствор перемешивали и нагревали до $t=60^\circ\text{C}$ 2 ч. Полученную смесь экстрагировали, промыли и над сульфатом натрия сушили. Выпавшие кристаллы очищали из CH₃OH перекристаллизацией.

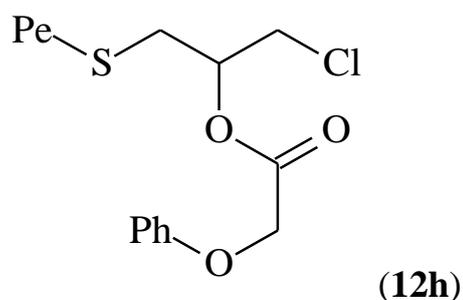
T_{пл} 80°C

Выход продукта 30 г (51%)

Б.ф. C₁₀H₂₁ONS₂ИК-спектр (ν см⁻¹): 3371, 3183, 1651 (C=O)2853-2953 (C-H), (δ_{CH})

1459, 1377, 1194, 1558, 721 (деформ.)

767 (C-S)



Синтез 1-хлорметил-2-амилтиоэтилового эфира 2-феноксиуксусной кислоты. В трехгорлую колбу помещают 29,9 г (0,5 моль) 1-амилтио-3-хлор-

пропанола-2, 22,8 г (0,15 моль) феноксиуксусной кислоты, 15 капель H_2SO_4 , 100 мл бензола. Смесь перемешивают при 80-85°C до выделения рассчитанного количества воды в течение 6 часов. После окончания реакции смесь фильтруют и отгоняют растворитель, выпали кристаллы, которые очищали гексаном.

$T_{\text{пл}}$ 102°C

Выход продукта 25,23 г (50,9%).

Б.ф. $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{O}_3\text{ClS}$

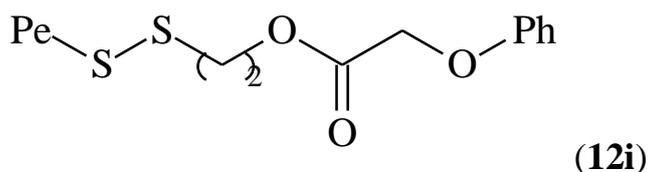
ИК-спектр ($\nu \text{ см}^{-1}$): 1095 (CH_2O)

1264 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{-O-}$)

689 (C-Cl)

755 (C-S)

3035, 1597, 1499 (CH аром.)



Синтез Амдитиоэтилового эфира $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{COOH}$. В трехгорлую колбу помещали 45,6 г (0,3 моль) феноксиуксусной кислоты, 12 гр (0,3 моль) NaOH , 200 мл бензол и перемешивали 2 часа при 60-70°C. Затем добавляли 29,7 г (0,3 моль) дихлорэтан и нагревали 2-3 часа при 60-70°C. После отгонки растворителя выпали кристаллы. Кристаллы очищали бензолом, $T_{\text{пл}}=56^\circ\text{C}$. Далее помещали 100 мл изопропилового спирта, 11,2 г гидроксида калия. В смесь по сле полного растворения гидроксида калия прибавляли по каплям 20,8 г Аммеркаптан, нагрели в течение 1 ч. до $t=60^\circ\text{C}$ и раствор охладили. Прибавили 6,4 г порошка S и нагревали при $t=60-70^\circ\text{C}$ 5-6 ч. Следующей стадией добавляли продукт из первой стадии и раствор нагревали 2 ч. при $t=60-70^\circ\text{C}$. Далее раствор отфильтровали, экстрагировали CHCl_3 и сушили над сульфатом натрия. Целевой продукт после отгонки растворителя выделяли вакуумной разгонкой.

$T_{\text{кип}}$ 179-180°C / 1 мм рт. ст.

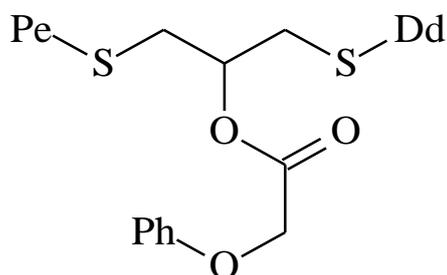
$n_d^{20} = 1,4633$

$d_4^{20} = 0,9825$

Выход продукта 31,8 г (60,6%)

$MR_D(\text{теор})$ 87,21, $MR_D(\text{найд.})$ 87,54

Б.ф. $C_{15}H_{22}O_3S_2$



(12j)

Синтез 1-амилтиометил-2-додецилтиоуксусный эфир феноксиуксусной кислоты. 1-ая стадия. В трехгорлую колбу к ранее полученному 1-тиоамил-3-хлорпропанол-2 добавляют феноксиуксусную кислоту, катализатор H_2SO_4 , бензол и нагревают при $80-85^\circ C$ до полного выделения воды, промывают водой, получают кристаллы. 2-ая стадия. После получения натриевой соли додецилмеркаптана в смесь добавляют пропиловый эфир феноксиуксусной кислоты 1-тиоамил-3-хлорпропанола-2. Нагревают 3 часа при $60-70^\circ C$. Полученную смесь фильтруют, экстрагируют хлорформом, промывают водой, сушат над Na_2SO_4 . После отгонки растворителя целевой продукт выделяют вакуумной разгонкой.

$T_{\text{кип}}$ $215^\circ C/1$ мм рт. ст.

Выход продукта 41,1 (50,5%)

Б.ф. $C_{28}H_{48}O_3S_2$

$n_d^{20} = 1,4660$

$d_4^{20} = 0,9283$

5.2 Расчет основных геометрических и электронных параметров исследуемых алкил- и арилдисульфидов

Большое значение для направленного синтеза эффективных биоцидных присадок к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям имеют исследования, связанные с химическим строением органических дисульфидов с их биоцидной эффективностью [329-330]. Изучены основные параметры исследуемых

молекул, в частности, исследовали геометрические и электронные характеристики дисульфидов.

Рассчитаны геометрические параметры амилбензоилдисульфида (**a**) и амилдиэтилового эфира феноксиуксусной кислоты (**d**). Полученные данные приведены в Таблицах 5.1 – 5.8.

Таблица 5.1 – Значения длин связей соединений **a** и **d** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

1	MNDO		PM6 OPT		B3LYP/6-31 (d,p)		HF/6-31	
	a	d	a	d	a	d	a	d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁₅ – S ₁		1.935		2.043		2.087		2.057
S ₁ – C ₂	1.727	1.735	1.814	1.801	1.816	1.842	1.817	1.819
S ₁₀ – S ₁	1.935		2.045		2.067		2.056	
C ₂ – C ₃		1.550						
C ₃ – O ₄		1.410		1.516	1.178			1.520
C ₃ – C ₄				1.464		1.523		1.426
O ₄ – C ₅		1.358			1.495			
C ₅ – O ₆		1.226		1.376		1.450		1.326
C ₅ – C ₇		1.547		1.203				1.184
C ₇ – O ₈		1.403		1.526	1.385			1.517
O ₈ – C ₉		1.373		1.435		1.353		1.384
C ₂ – O ₃	1.221			1.391	1.383			1.357
C ₂ – C ₄	1.499		1.194			1.207	1.184	
C ₄ – C ₅	1.413		1.479			1.528	1.495	
C ₅ – C ₆	1.406		1.401			1.405	1.389	
C ₆ – C ₇	1.406		1.399			1.374	1.383	
C ₇ – C ₈	1.406		1.398		1.385		1.386	
C ₈ – C ₉	1.405		1.400		1.385		1.385	
C ₈ – C ₃			1.396		1.383		1.384	
C ₉ – C ₁₀		1.419						
C ₉ – C ₄	1.414			1.409		1.400		1.391
S ₉ – C ₁₀			1.403		1.387		1.387	
C ₁₀ – C ₁₁		1.405						
S ₁₀ – C ₁₁	1.739			1.392		1.390		1.378
C ₁₁ – C ₁₂	1.538	1.406	1.816		1.825		1.826	
C ₁₁ – O ₁₂			1.525	1.404	1.527	1.399	1.529	1.390
C ₁₂ – C ₁₃	1.543	1.406						
C ₁₃ – C ₁₄	1.541	1.405	1.537	1.396	1.530	1.392	1.531	1.380
C ₁₄ – C ₉		1.419	1.535	1.400	1.529	1.398	1.530	1.390

Продолжение таблицы 5.1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₁₄ – C ₁₅	1.531			1.396				1.384
S ₁₅ – C ₁₆		1.737	1.527		1.527	1.398	1.528	
C ₃ – C ₁₅				1.811		1.848		1.825
C ₁₆ – C ₁₇		1.537						
S ₁₆ – C ₁₇				1.522		1.527		1.525
C ₁₇ – C ₁₈		1.542						
C ₁₈ – C ₁₉		1.541		1.537		1.535		1.531
C ₁₉ – C ₂₀		1.531		1.535		1.534		1.530
				1.527		1.531		1.528

Таблица 5.2 – Значения длин связей соединений **b** и **c** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

1	MNDO		PM6 OPT		B3LYP/6-31(d,p)		HF/6-31	
	b	c	b	c	b	c	b	c
1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁ - C ₂	1.834	1.833	1.809	1.808	1.834	1.833	1.816	1.815
C ₂ - C ₃	1.532	1.531	1.529	1.518	1.532	1.531	1.525	1.525
C ₃ - O ₄	1.436	1.443	1.444	1.471	1.436	1.443	1.413	1.419
C ₃ - C ₁₅	1.528		1.530		1.528		1.523	
O ₄ - C ₅	1.366	1.360	1.408	1.367	1.366	1.360	1.339	1.334
C ₅ - O ₆	1.202	1.203	1.200	1.209	1.202	1.203	1.179	1.180
C ₅ - C ₇	1.536	1.534	1.524	1.524	1.536	1.534	1.525	1.525
C ₇ - O ₈	1.404	1.404	1.438	1.438	1.404	1.404	1.382	1.383
O ₈ - C ₉	1.375	1.376	1.388	1.392	1.375	1.376	1.359	1.360
C ₉ - C ₁₀	1.398	1.400	1.397	1.397	1.398	1.400	1.390	1.390
C ₁₀ - C ₁₁	1.398	1.391	1.401	1.400	1.398	1.391	1.379	1.379
C ₁₁ - C ₁₂	1.393	1.398	1.395	1.397	1.393	1.398	1.390	1.389
C ₁₂ - C ₁₃	1.398	1.393	1.404	1.402	1.398	1.393	1.380	1.381
C ₁₃ - C ₁₄	1.390	1.398	1.391	1.393	1.390	1.398	1.390	1.389
C ₁₄ - C ₉	1.400	1.398	1.410	1.407	1.400	1.398	1.384	1.384
S ₁ - C ₁₅		1.842		1.826		1.842		1.821
C ₁₅ - C ₁₆		1.531		1.524		1.531		1.528
C ₁₅ - Cl ₁₆	1.810		1.781		1.810		1.786	

Продолжение таблицы 5.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁ - C ₁₇	1.848		1.830		1.848		1.827	
C ₁₆ - C ₁₇		1.535		1.537		1.535		1.530
C ₁₇ - C ₁₈	1.530	1.534	1.522	1.535	1.530	1.534	1.527	1.530
C ₁₈ - C ₁₉	1.535	1.534	1.537	1.527	1.535	1.531	1.530	1.528
C ₁₉ - C ₂₀	1.534		1.535		1.534		1.529	
C ₂₀ - C ₂₁	1.531		1.527		1.531		1.528	
C ₃ - C ₂₀		1.537		1.524		1.537		1.529
C ₂₀ - S ₂₁		1.836		1.812		1.836		1.816
S ₂₁ - C ₂₂		1.852		1.822		1.852		1.831
C ₂₂ - C ₂₃		1.530		1.522		1.530		1.527
C ₂₃ - C ₂₄		1.535		1.536		1.535		1.530
C ₂₄ - C ₂₅		1.534		1.534		1.534		1.529
C ₂₅ - C ₂₆		1.533		1.535		1.533		1.529
C ₂₆ - C ₂₇		1.534		1.535		1.534		1.529
C ₂₇ - C ₂₈		1.534		1.535		1.534		1.529
C ₂₈ - C ₂₉		1.533		1.535		1.533		1.529
C ₂₉ - C ₃₀		1.534		1.535		1.534		1.529
C ₃₀ - C ₃₁		1.533		1.534		1.533		1.529
C ₃₁ - C ₃₂		1.534		1.535		1.534		1.529
C ₃₂ - C ₃₃		1.531		1.527		1.531		1.528

Таблица 5.3 – Значения длин связей соединений **e** и **f** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

1	MNDO		PM6 OPT		B3LYP/6-31(d,p)		HF/6-31	
	e	f	e	f	e	f	e	f
1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁ - C ₂	1.868	1.870	1.818	1.814	1.868	1.870	1.836	1.835
C ₂ - C ₃	1.505	1.507	1.494	1.493	1.505	1.507	1.508	1.508
C ₃ - C ₄	1.402	1.403	1.405	1.404	1.402	1.400	1.390	1.390
C ₄ - C ₅	1.394	1.393	1.397	1.398	1.394	1.396	1.385	1.384
C ₅ - C ₆	1.396	1.398	1.399	1.398	1.396	1.394	1.385	1.386
C ₆ - C ₇	1.396	1.394	1.399	1.399	1.396	1.398	1.385	1.385
C ₇ - C ₈	1.394	1.396	1.397	1.396	1.394	1.393	1.384	1.385

Продолжение таблицы 5.3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₈ - C ₃	1.402	1.400	1.404	1.405	1.402	1.403	1.390	1.389
S ₁ - S ₉	2.079	2.058	2.040	2.021	2.079	2.058	2.051	2.032
S ₉ - C ₁₀	1.861		1.801		1.861		1.832	
S ₉ - O ₁₀		1.691		1.656		1.691		1.639
O ₁₀ - C ₁₁		1.444		1.455		1.444		1.419
C ₁₀ - C ₁₁	1.527		1.503		1.527		1.522	
C ₁₁ - C ₁₂		1.522		1.530		1.522		1.518
C ₁₁ - O ₁₂	1.208		1.207		1.208		1.184	
C ₁₁ - O ₁₃	1.352		1.373		1.352		1.325	
C ₁₂ - C ₁₃		1.535		1.532		1.535		1.530
C ₁₃ - C ₁₄		1.534		1.535		1.534		1.529
O ₁₃ - C ₁₄	1.444		1.460		1.444		1.421	
C ₁₄ - C ₁₅	1.522	1.531	1.527	1.527	1.522	1.531	1.517	1.528
C ₁₅ - C ₁₆	1.534		1.532		1.534		1.529	
C ₁₆ - C ₁₇	1.534		1.535		1.534		1.530	
C ₁₇ - C ₁₈	1.531		1.527		1.531		1.528	

Таблица 5.4 – Значения длин связей соединения **g** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

1	MNDO	PM6 OPT	B3LYP/6-31(d,p)	HF/6-31
1	2	3	4	5
S ₁ - C ₂	1.842	1.801	1.842	1.819
C ₂ - C ₃	1.523	1.516	1.523	1.520
C ₃ - O ₄	1.450	1.464	1.450	1.427
O ₄ - C ₅	1.353	1.376	1.353	1.326
C ₅ - O ₆	1.207	1.203	1.207	1.184
C ₅ - C ₇	1.528	1.526	1.528	1.517
C ₇ - O ₈	1.405	1.435	1.405	1.384
O ₈ - C ₉	1.374	1.391	1.374	1.357
C ₉ - C ₁₀	1.398	1.396	1.398	1.384
C ₁₀ - C ₁₁	1.398	1.400	1.398	1.390
C ₁₁ - C ₁₂	1.393	1.396	1.393	1.380
C ₁₂ - C ₁₃	1.399	1.404	1.399	1.390
C ₁₃ - C ₁₄	1.390	1.392	1.390	1.378
C ₁₄ - C ₉	1.400	1.409	1.400	1.391
S ₁ - S ₁₅	2.087	2.043	2.087	2.057
S ₁₅ - C ₁₆	1.848	1.811	1.848	1.825
C ₁₆ - C ₁₇	1.527	1.522	1.527	1.525
C ₁₇ - C ₁₈	1.536	1.537	1.536	1.531
C ₁₈ - C ₁₉	1.534	1.535	1.534	1.530

1	2	3	4	5
C ₁₉ - C ₂₀	1.534	1.535	1.534	1.529
C ₂₀ - C ₂₁	1.534	1.535	1.534	1.529
C ₂₁ - C ₂₂	1.534	1.535	1.534	1.529
C ₂₂ - C ₂₃	1.534	1.535	1.534	1.529
C ₂₃ - C ₂₄	1.534	1.535	1.534	1.529
C ₂₄ - C ₂₅	1.533	1.534	1.533	1.529
C ₂₅ - C ₂₆	1.534	1.535	1.534	1.529
C ₂₆ - C ₂₇	1.532	1.527	1.532	1.528

Таблица 5.5 – Значения валентных углов соединений **a** и **d** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

∠	MNDO		PM6 OPT		B3LYP/6-31 (d,p)		HF/6-31	
	∠a	∠d	∠a	∠d	∠a	∠d	∠a	∠d
1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁₅ S ₁ C ₂		108.708		106.498		103.595		103.515
S ₁₀ S ₁ C ₂	111.211		108.105		108.128		107.419	
S ₁ C ₂ O ₃	117.675		115.813		115.024		115.624	
S ₁ C ₂ C ₃		113.183		109.613		112.414		112.497
S ₁ C ₂ C ₄	119.765		115.200		122.235		122.051	
O ₃ C ₂ C ₄	122.552		128.951		122.741		122.308	
C ₂ C ₄ C ₅	120.389		120.532		121.896		117.893	
C ₂ C ₃ O ₄		112.123		109.276		110.797		110.649
C ₂ C ₄ C ₉	120.449		118.935		117.893		121.940	
C ₃ O ₄ C ₅		126.515		118.744		116.334		118.302
O ₄ C ₅ O ₆		121.161		122.852		125.121		124.778
C ₄ C ₅ C ₆	120.313		119.465		119.963		119.921	
O ₄ C ₅ C ₇		113.283		107.606		109.185		109.522
C ₅ C ₆ C ₇	120.206		120.174		119.991		119.997	
C ₅ C ₇ O ₈		106.835		110.226		112.978		113.142
C ₅ C ₄ C ₉	119.139		120.531		121.896		119.985	
C ₆ C ₇ C ₈	119.805		120.173		120.076		120.130	
O ₆ C ₅ C ₇		125.527		129.523		125.677		125.692
C ₇ C ₈ C ₉	120.184		120.059		119.995		119.962	
C ₇ O ₈ C ₉		118.954		118.771		119.094		121.028
C ₈ C ₉ C ₄	120.350		119.594		119.918		119.975	
O ₈ C ₉ C ₁₀		119.776		111.772		115.088		115.226
O ₈ C ₉ C ₁₄		119.798		125.793		124.857		124.791
C ₉ C ₁₀ C ₁₁		119.389		118.192		119.923		119.962
S ₁ S ₁₀ C ₁₁	107.012		105.526		103.289		104.803	
S ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	110.301		105.855		109.139		109.007	

Продолжение таблицы 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂		120.526		120.536		120.536		120.616
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	113.645	119.976	110.629	120.057	112.038	119.203	111.854	119.013
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	113.946	120.527	111.271	120.776	112.952	120.953	112.906	121.056
C ₁₃ C ₁₄ C ₉		120.527		118.003		119.334		119.374
C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	114.615		111.607		113.006		112.921	
C ₁₄ C ₉ C ₁₀				122.434		120.049		119.979
S ₁ S ₁₅ C ₁₆		109.047		107.153		103.758		103.757
S ₁₅ C ₁₆ C ₁₇		114.606		110.975		114.951		114.676
C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈		113.824		111.028		112.316		112.033
C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉		114.002		111.273		113.144		112.946
C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀		114.628		111.665		113.156		112.979

Таблица 5.6 – Значения валентных углов соединений **b** и **c** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

∠	MNDO		PM6 OPT		B3LYP/6-31(d,p)		HF/6-31	
	∠b	∠c	∠b	∠c	∠b	∠c	∠b	∠c
1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁ C ₂ C ₃	113.82	114.93	108.93	111.17	113.82	118.0	113.38	114.38
C ₂ C ₃ O ₄	109.21	108.56	110.40	105.93	109.21	107.63	109.12	108.15
C ₂ C ₃ C ₁₅	113.93		114.09		113.93		113.84	
C ₂ C ₃ C ₂₀		113.57		114.86		113.57		113.67
C ₃ C ₁₅ Cl ₁₆	113.95		110.12		113.95		114.08	
C ₃ C ₂₀ S ₂₁		118.0		113.62		118.0		117.98
C ₁₅ C ₃ O ₄	108.45		102.59		108.45		108.77	
C ₃ O ₄ C ₅	124.35	125.89	121.79	124.16	124.35	125.89	126.17	127.64
O ₄ C ₅ O ₆	118.81	118.94	114.27	115.09	118.81	118.94	119.39	119.34
O ₄ C ₅ C ₇	118.06	117.95	117.55	121.76	118.06	117.95	117.64	117.84
O ₆ C ₅ C ₇	123.13	123.09	127.60	123.14	123.13	123.09	122.95	122.81
C ₅ C ₇ O ₈	112.11	112.12	110.85	112.70	112.11	112.12	112.19	112.12
C ₇ O ₈ C ₉	119.38	119.24	119.06	118.43	119.38	119.24	121.09	121.01
O ₈ C ₉ C ₁₀	124.9	114.92	111.88	112.03	124.9	124.79	115.17	115.17
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119.33	119.85	118.3	118.15	119.34	119.10	119.92	119.9
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	120.92	120.49	120.53	120.53	120.92	121.05	120.59	120.55
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	119.23	119.22	120.02	120.08	119.23	119.22	119.06	119.19
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	120.52	121.05	120.83	120.77	120.52	120.49	121.03	120.19
C ₁₃ C ₁₄ C ₉	119.89	119.10	118.02	117.95	119.89	119.85	119.34	124.64
C ₁₄ C ₉ C ₁₀	120.1	120.28	122.30	122.52	120.10	120.28	120.07	101.49
C ₁₄ C ₉ O ₈	114.99	124.79	125.81	125.44	114.99	114.92	124.76	110.3
C ₂ S ₁ C ₁₅		101.09		103.31		101.09		

Продолжение таблицы 5.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₂ S ₁ C ₁₇	101.52		103.22		101.52		102.01	
S ₁ C ₁₅ C ₁₆		110.0		106.16		110.0		110.3
S ₁ C ₁₇ C ₁₈	109.76		106.40		109.76		109.98	
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₇		112.57		110.81		112.57		112.23
C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈		113.06		111.28		113.06		112.95
C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉	112.12	113.12	110.53	111.63	112.12	113.12	111.84	112.94
C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀	113.06		111.18		113.06		112.93	
C ₁₉ C ₂₀ C ₂₁	113.12		111.63		113.12		112.92	
C ₂₀ S ₂₁ C ₂₂		102.89		105.07		102.89		104.04
S ₂₁ C ₂₂ C ₂₃		114.59		108.6		114.59		114.3
C ₂₂ C ₂₃ C ₂₄		112.03		110.93		112.03		111.78
C ₂₃ C ₂₄ C ₂₅		113.05		111.35		113.05		112.85
C ₂₄ C ₂₅ C ₂₆		113.36		111.32		113.36		113.19
C ₂₅ C ₂₆ C ₂₇		113.61		111.43		113.61		113.28
C ₂₆ C ₂₇ C ₂₈		113.52		111.42		113.52		113.33
C ₂₇ C ₂₈ C ₂₉		113.68		111.45		113.68		113.35
C ₂₈ C ₂₉ C ₃₀		113.58		111.44		113.58		113.35
C ₂₉ C ₃₀ C ₃₁		113.68		111.45		113.68		113.36
C ₃₀ C ₃₁ C ₃₂		113.65		111.50		113.65		113.4
C ₃₁ C ₃₂ C ₃₃		113.32		111.73		113.32		113.1

Таблица 5.7 – Значения валентных углов соединений **e** и **f** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

∠	MNDO		PM6 OPT		B3LYP/6-31(d,p)		HF/6-31	
	∠e	∠f	∠e	∠f	∠e	∠f	∠e	∠f
1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₁ C ₂ C ₃	108.29	114.63	108.38	108.10	108.3	114.63	109.0	115.13
C ₂ C ₃ C ₄	120.52	121.04	120.09	120.10	120.64	120.16	120.61	120.43
C ₃ C ₄ C ₅	120.61	120.42	120.0	120.08	120.63	120.8	120.61	120.73
C ₄ C ₅ C ₆	120.09	120.37	120.23	120.24	120.06	120.01	120.07	120.06
C ₅ C ₆ C ₇	119.78	119.6	119.86	119.77	119.78	119.6	119.74	119.62
C ₆ C ₇ C ₈	120.06	120.01	120.23	120.31	120.09	120.37	120.1	120.21
C ₇ C ₈ C ₃	120.63	120.8	120.0	120.02	120.61	120.42	120.58	120.57
C ₈ C ₃ C ₂	120.64	120.16	120.23	120.31	120.52	121.04	120.48	120.76
C ₈ C ₃ C ₄	118.82	118.79	119.68	119.59	118.82	118.79	118.91	118.81
C ₂ S ₁ S ₉	103.6	104.81	106.12	107.43	103.6	104.81	102.2	104.64
S ₁ S ₉ C ₁₀	102.86		106.18		102.86		102.16	
S ₁ S ₉ O ₁₀		107.52		109.55		107.52		105.84
S ₉ C ₁₀ C ₁₁	109.26		106.24		109.26		109.46	

Продолжение таблицы 5.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
S ₉ O ₁₀ C ₁₁		115.36		115.27		115.36		117.25
C ₁₀ C ₁₁ O ₁₂	121.58		124.8		121.58		120.8	
C ₁₀ C ₁₁ O ₁₃	118.88		119.93		118.88		119.07	
O ₁₀ C ₁₁ C ₁₂		107.54		103.04		107.54		107.56
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃		112.33		110.99		112.33		112.33
C ₁₁ O ₁₃ C ₁₄	122.65		122.42		122.65		124.17	
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄		113.11		111.25		113.11		112.94
O ₁₂ C ₁₁ O ₁₃	119.53		115.24		119.53		120.12	
C ₁₃ C ₁₄ C ₁₅		113.13		111.63		113.13		113.0
O ₁₃ C ₁₄ C ₁₅	107.25		102.98		107.25		107.18	
C ₁₄ C ₁₅ C ₁₆	112.39		110.94		112.39		112.19	
C ₁₅ C ₁₆ C ₁₇	113.0		111.17		113.0		112.84	
C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈	113.12		111.62		113.12		112.95	

Таблица 5.8 – Значения валентных углов соединения **g** методами MNDO, PM6, B3LYP/6-31(d,p), HF/6-31

∠	MNDO	PM6 OPT	B3LYP/6-31(d,p)	HF/6-31
1	2	3	4	5
S ₁ C ₂ C ₃	112.29	109.61	112.29	112.50
C ₂ C ₃ O ₄	110.85	109.28	110.85	110.65
C ₃ O ₄ C ₅	116.4	118.74	116.4	118.30
O ₄ C ₅ O ₆	125.14	122.85	125.14	124.78
O ₄ C ₅ C ₇	109.09	107.61	109.09	109.52
O ₆ C ₅ C ₇	125.75	129.52	125.75	125.69
C ₅ C ₇ O ₈	113.05	110.22	113.05	113.14
C ₇ O ₈ C ₉	119.25	118.77	119.25	121.03
O ₈ C ₉ C ₁₀	124.88	125.79	124.88	124.79
O ₈ C ₉ C ₁₄	115.08	111.77	115.06	115.23
C ₁₄ C ₉ C ₁₀	120.05	122.43	120.05	119.98
C ₉ C ₁₀ C ₁₁	119.33	118.0	119.33	119.37
C ₁₀ C ₁₁ C ₁₂	120.95	120.78	120.95	121.06
C ₁₁ C ₁₂ C ₁₃	119.21	120.06	119.21	119.01
C ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	120.52	120.54	120.52	120.62
C ₁₃ C ₁₄ C ₉	119.93	118.19	119.93	119.96
C ₂ S ₁ S ₁₅	103.54	106.5	103.54	103.51
S ₁ S ₁₅ C ₁₆	103.85	107.15	103.85	103.76
S ₁₅ C ₁₆ C ₁₇	114.82	110.96	114.82	114.68
C ₁₆ C ₁₇ C ₁₈	112.45	111.04	112.45	112.02
C ₁₇ C ₁₈ C ₁₉	113.03	111.21	113.03	112.91

Продолжение таблицы 5.8

1	2	3	4	5
C ₁₈ C ₁₉ C ₂₀	113.55	111.41	113.55	113.23
C ₁₉ C ₂₀ C ₂₁	113.48	111.39	113.48	113.27
C ₂₀ C ₂₁ C ₂₂	113.63	111.44	113.63	113.31
C ₂₁ C ₂₂ C ₂₃	113.55	111.42	113.55	113.32
C ₂₂ C ₂₃ C ₂₄	113.64	111.45	113.64	113.33
C ₂₃ C ₂₄ C ₂₅	113.61	111.43	113.61	113.34
C ₂₄ C ₂₅ C ₂₆	113.65	111.5	113.65	113.38
C ₂₅ C ₂₆ C ₂₇	113.32	111.72	113.32	113.09

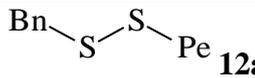
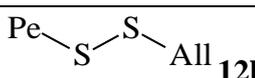
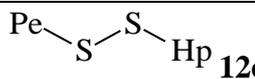
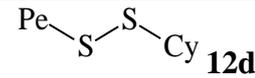
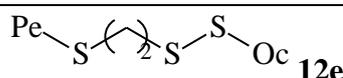
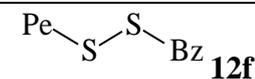
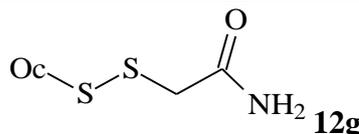
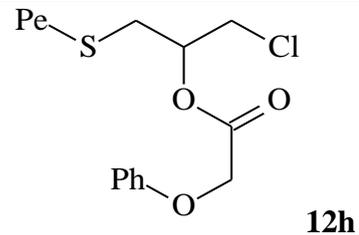
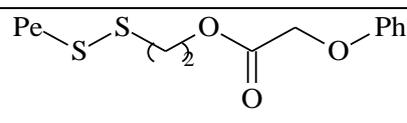
По результатам рассчитанных геометрических характеристик ряда органических дисульфидов показано, что проявление химических свойств исследуемых соединений зависит от меньшей прочности химической ковалентной связи –S–S–, так как большинство химических реакций с данного рода соединениями протекают при активации и разрыве –S–S– химической связи.

5.3 Исследование бактерицидной и фунгицидной активности алкил- и арилдисульфидов

Исследована АМ замещенных дисульфидов в агаровой среде методом лунки в СМ М-8 в соответствии с ГОСТ 9.082-77 [320] и ГОСТ 9.052-88 [319] (Таблица 5.9). Экспериментальные результаты показали, что антимикробная активность исследуемых диAlk- и Arдисульфидов достаточно высокая и в некоторых случаях превосходит АМ биоцида, имеющего широкое применение для стабилизации нефтяных продуктов, – пентахлорфенолята натрия.

Таким образом, при сравнении результатов экспериментальных и квантовохимических исследований линейных дисульфидов **12(a-d)** наибольшей антимикробной активностью обладают Амдитиоацетамид и АмAlлдисульфид.

Таблица 5.9 – Антимикробная активность масла М-8 и Азерол-5 с органическими дисульфидами

Соединение	Конц., %	D зоны угнетения роста живых микроорганизмов по шкале 0-3, см			
		в масле М-8		в СОЖ	
		Бактерии	Грибы	Бактерии	Грибы
1	2	3	4	5	6
 12a	1	1,6-1,6	2,0-2,3	1,2-1,4	2,5-2,5
	0,5	1,2-1,4	1,6-1,8	+	+
	0,25	+	+	+	+
 12b	0,5	1,6-1,8	3,2-3,3	1,4-1,6	3,3-3,3
	0,25	1,4-1,4	2,8-2,8	1,4-1,4	3,0-3,0
	0,125	1,2-1,4	2,6-2,8	+	+
	0,06	1,0-1,0	1,8-2,0	+	+
 12c	1	1,2-1,4	+	+	1,6-1,6
	0,5	1,2-1,2	+	+	1,2-1,4
	0,25	1,0-1,0	+	+	0,8-1,0
 12d	1	1,2-1,4	1,2-1,6	1,2-1,2	3,5-3,5
	0,5	+	+	+	+
	0,25	+	+	+	+
 12e	1	1,2-1,4	1,6-1,8	1,0-1,0	1,4-1,6
	0,5	1,0-1,0	1,2-1,2	+	+
	0,25	+	+	+	+
 12f	1	1,0-1,2	1,4-1,6	1,0-1,2	1,8-2,0
	0,5	0,8-1,0	1,2-1,2	1,0-1,0	1,4-1,6
	0,25	+	+	+	+
 12g	1	+	+	1,8-2,0	3,2-3,2
	0,5	+	+	1,2-1,4	2,5-3,0
	0,25	+	+	1,0-1,0	1,7-2,0
 12h	1	2,0-2,2	3,0-3,2	2,2-2,4	3,5-3,7
	0,5	1,6-1,8	2,6-2,8	1,5-2,0	3,3-3,5
	0,25	1,2-1,2	2,0-2,0	1,0-1,2	1,8-1,8
 12i	1	2,2-2,4	2,6-2,8	2,4-2,4	3,0-3,2
	0,5	2,1-2,2	2,4-2,6	2,0-2,2	2,6-2,6
	0,25	1,4-1,6	1,8-1,8	1,7-1,9	2,0-2,0

1	2	3	4	5	6
 12j	1	1,6-1,8	1,2-1,2	1,4-1,6	1,7-1,8
	0,5	1,4-1,4	1,0-1,0	1,0-1,2	1,4-1,4
	0,25	1,0-1,2	++	0,8-0,8	1,2-1,2
Пентахорфенолят натрия (эталон)	1	1,3-1,5	1,4-1,6		
	0,5	0,7-1,0	0,8-1,2		
	0,25	–	–		
Масло М-8 (масло)	–	++	++		
Азерол-5 (СОЖ)				++	++

Вещества **12a** и **12d**, содержащие циклический и бензиловый структурные фрагменты способны проявлять АМ. К примеру, вещества **12(b,d,g,i)** способны к проявлению одновременно и фунгицидных и бактерицидных свойствами. Изученные соединения могут быть рекомендованы как биоциды к СМ и СОЖ.

5.4 Исследование биологической активности алкил- и арилдисульфидов

Для выявления зависимости антимикробной активности синтезированных дисульфидов рассчитаны молекулярные индексы реакционной способности методом гибридного функционала плотности B3LYP/6-311++G(2df,p), представленные в Таблице 5.10.

Таблица 5.10 – Молекулярные индексы реакционной способности серии исследуемых дисульфидов типа –S-S-, рассчитанные методом B3LYP/6-311++G(2df,p)

Соед.	IP, эВ	E _A , эВ	–μ, эВ	η, эВ	S	χ	ω, эВ
1	2	3	4	5	6	7	8
12a	6,346	0,879	3,613	5,467	0,091	2,779	1,194

Продолжение таблицы 5.10

1	2	3	4	5	6	7	8
12b	6,389	0,874	3,632	5,515	0,091	2,803	1,196
12c	6,362	0,634	3,498	5,728	0,087	2,908	1,068
12d	6,24	0,601	3,421	5,639	0,089	2,864	1,037
12e	6,106	0,854	3,48	5,252	0,095	2,674	1,153
12f	6,411	1,818	4,115	4,593	0,109	2,351	1,843
12g	6,574	1,064	3,819	5,51	0,091	2,800	1,323
12h	6,196	0,748	3,472	5,448	0,092	2,770	1,106
12i	6,114	0,822	3,468	5,292	0,094	2,693	1,136
12j	5,978	0,539	3,259	5,439	0,092	2,7655	0,976

Используя данные из Таблиц 5.9 и 5.10, методом множественной регрессии определили коэффициенты для уравнения (3.15): a, b, c и d. Полученные уравнения имеют следующие виды (5.1-5.4) (Рисунки 5.1, 5.2):

$$4.29 \cdot 10^{-32} \cdot xI^{39} + 17.41x2^3 - 0.01034386x2^3 xI^4 \quad (5.1)$$

$$-5.82130410^{-32} xI^{39} - 5.638471x2^5 + 1.640170x2^4 xI \quad (5.2)$$

$$2.44500010^{-35} xI^{43} + 16.034x2^3 - 0.0095x2^3 xI^4 \quad (5.3)$$

$$fI := -1.20000000010^{-17} xI^{20} - 0.59x2^5 + 0.62x2^2 xI \quad (5.4)$$

Функционально замещенные дисульфиды по бактерицидной и фунгицидной видам активностей превосходят биоциды, широко применяемым сегодня, и проявляют высокую БА, поэтому могут быть рекомендованы как антимикробные присадок к СМ и СОЖ.

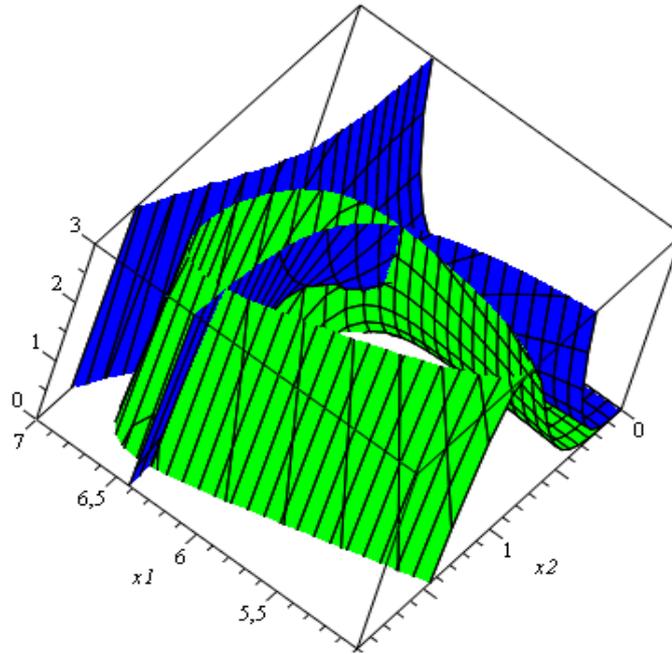


Рисунок 5.1 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в СМ (7-8))

$$R_1^2 = 97,6$$

$$R_2^2 = 97,1$$

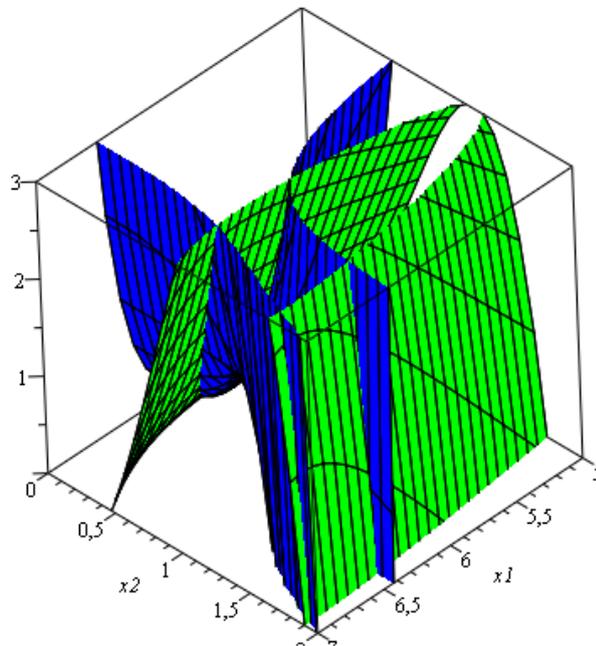


Рисунок 5.2 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в смазочно-охлаждающих жидкостях (9-10))

$$R_1^2 = 96,7$$

$$R_2^2 = 83,6$$

5.5 Исследование бактерицидной и фунгицидной активности присадки Grotan-OX

Наряду с известными синтезированными соединениями разработан новый Grotan-OX. В комбинации с аллилпентилдисульфидом (**12b**) в соотношениях 1:1 и 1:3 (мас.) приводит к улучшенным биоцидным и фунгицидным свойствам, что позволяет использовать меньшее количество материалов для обеспечения приемлемых эксплуатационных свойств, снижая расход материалов (Таблица 5.11) [331].

Таблица 5.11 – Проявление антимикробных свойств комбинации аллилпентилдисульфид + Grotan-OX в М-8

Соединение	Конц., %	D зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		в масле М-8	
		Бактерии	Грибы
Grotan - OX	0,5	1,3-1,4	1,0-1,0
	0,25	+ +	+ +
	0,125	+ +	+ +
	0,06	+ +	+ +
Grotan – OX + 12b (1:1)	0,5	2,0-2,2	1,6-1,8
	0,25	1,6-1,8	1,4-1,6
	0,125	1,2-1,4	1,2-1,2
	0,06	+ +	+ +
Grotan – OX + 12b (1:3)	0,5	2,2-2,3	1,4-1,4
	0,25	1,8-1,8	1,0-1,2
	0,125	1,4-1,6	+ +
	0,06	+ +	+ +

Выводы по главе 5

1. В шестой главе представлен синтез класса дисульфидов общей формулы $R_1-S-S-R_2$.

2. По результатам рассчитанных геометрических характеристик ряда органических дисульфидов показано, что проявление химических свойств исследуемых соединений зависит от меньшей прочности химической ковалентной связи $-S-S-$, так как большинство химических реакций с данного рода соединениями протекают при активации и разрыве $-S-S-$ химической связи.

3. Выявлено, что антимикробная активность исследуемых диAlk- и Arдисульфидов достаточно высокая и в некоторых случаях превосходит AM биоцида, имеющего широкое применение для стабилизации нефтяных продуктов, – пентахлорфенолята натрия.

4. Установлено, что исследуемые соединения могут быть рекомендованы в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам и СОЖ. Составлены уравнения зависимостей нелинейных функций взаимосвязи видов активностей от рассчитанных индексов реакционной способности синтезированных соединений.

5. Разработана новая эффективная многофункциональная композиция комплексного действия в комбинации с аллилпентилдисульфидом в соотношениях 1:1 и 1:3 (мас.), сочетающая бактерицидные и ингибирующие свойства, что позволяет использовать меньшее количество материалов для обеспечения приемлемых эксплуатационных свойств, снижая расход материалов.

6. Установлено, что с использованием методов вычислительной химии возможно лучше понять суть экспериментальных исследований и заранее спрогнозировать свойства и реакционную способность ОС.

6 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И АКТИВНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ КОЛЬЦА С ГЕТЕРОАТОМАМИ

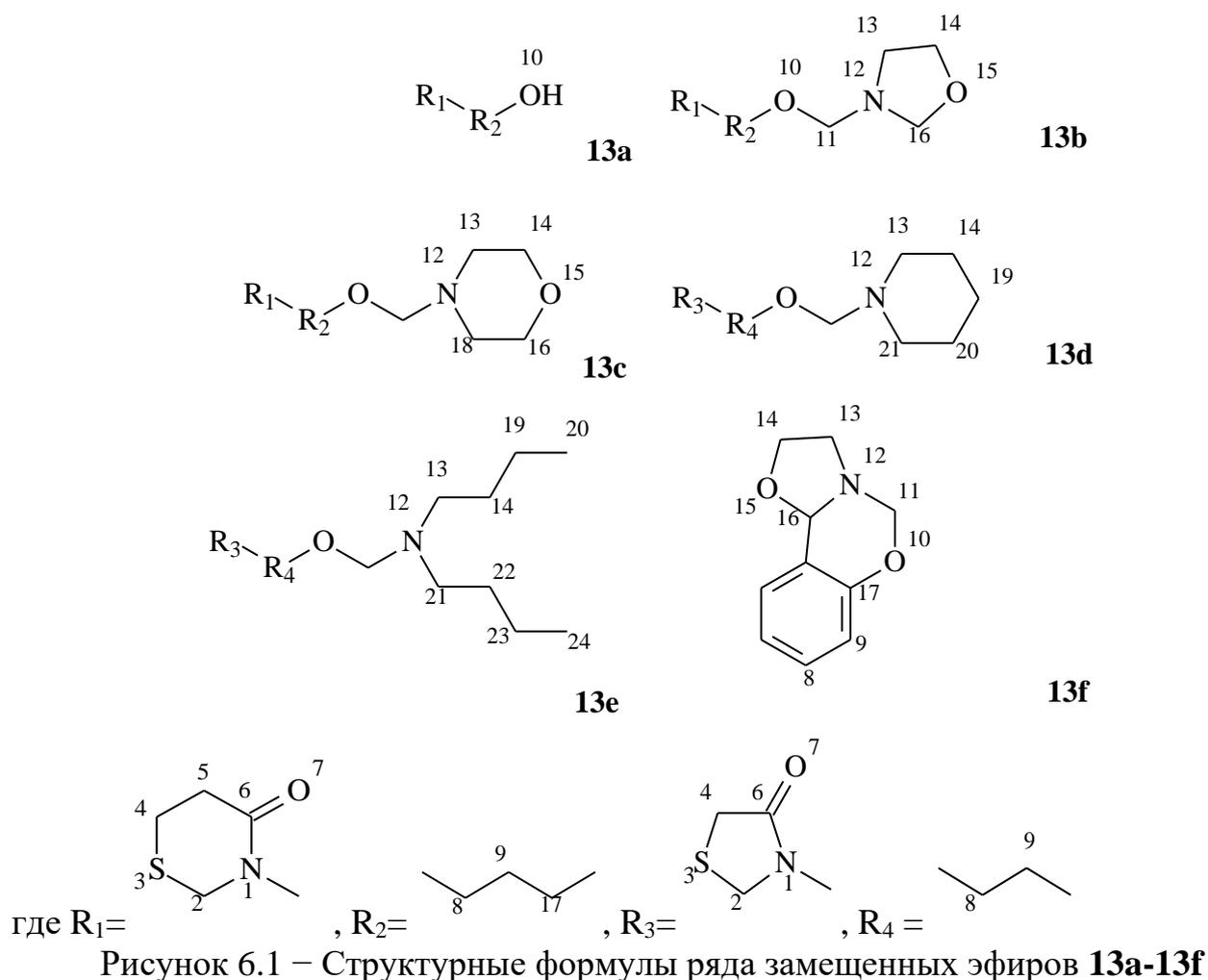
6.1 Квантово-химический расчет основных геометрических и электронных параметров исследуемых замещенных эфиров, содержащих алициклические кольца с гетероатомами

Присадки обеспечивают комплекс эксплуатационных свойств, необходимых для смазочных материалов различного назначения, а также способствуют предотвращению интенсивного окисления масел и образованию отложений и осадков, снижению износа и коррозии. Некоторые присадки улучшают одновременно несколько свойств масел - их называют многофункциональными [235]. В качестве антиокислительных и противокоррозионных присадок используются в основном сернистые, азотистые, фосфорные и металлоорганические соединения, а также различные алкилфенолы. Кроме того, применяются соединения, в молекулах которых одновременно содержатся фосфор и сера или сера и азот, а также фенолы с различными функциональными группами [221, 333-335].

Геометрия исследуемых молекул полностью оптимизирована в приближении RHF/6-311G(2df,p) (Рисунок 6.1) [336].

Тем же методом рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении. Достижение минимума на поверхности потенциальной энергии исследуемых молекул контролировали с помощью собственных значений Гессiana, которые были всегда положительны.

Расчеты выполнены с помощью программы FireFly (PC GAMESS) [42, 44, 337-339].



В Таблице 6.1 приведены геометрические характеристики исследуемых соединений. Молекулы содержат циклический фрагмент, содержащих атомы азота и серы в цикле. Межатомные расстояния С—С равняются 1.526–1.530 Å, С—N – 1.369–1.461 Å (значение колеблется в широких пределах из-за возможного сопряжения с карбонильной группой) по данным метода B3LYP/6-31+G(d,p). Межатомные расстояния С—S также варьируют в широких пределах 1.819–1.850 Å. Деформация валентного и торсионного углов $\angle C_2S_3C_4$ (91.62–94.54°) показывает нахождение атома серы в не плоскости цикла (Таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Основные значения структурных параметров соединения **13a-13f**, рассчитанные методом RHF/6-311G(2df,p)

Параметры соединений / соединение		1	2	3	4	5	6
Длина связи, Å	N ₁ C ₂	1.461	1.461	1.461	1.450	1.448	–
	C ₂ S ₃	1.820	1.820	1.819	1.847	1.850	–
	S ₃ C ₄	1.829	1.829	1.829	1.831	1.832	–
	C ₄ C ₅ (C ₆)	1.526	1.526	1.526	1.529	1.529	–
	C ₅ C ₆	1.530	1.530	1.530	–	–	–
	C ₆ O ₇	1.229	1.229	1.229	1.222	1.222	–
	C ₆ N ₁	1.374	1.373	1.374	1.371	1.369	–
	N ₁ C ₈	1.468	1.469	1.469	1.457	1.458	–
	C ₈ C ₉	1.533	1.533	1.534	1.538	1.530	–
	C ₉ C ₁₇	1.529	1.530	1.530	–	–	–
	C ₁₇ (C ₉)O ₁₀	1.423	1.431	1.430	1.416	1.413	–
	O ₁₀ C ₁₁	–	1.411	1.413	1.424	1.425	1.418
	C ₁₁ N ₁₂	–	1.449	1.448	1.437	1.434	1.462
	N ₁₂ C ₁₃	–	1.463	1.468	1.464	1.463	1.474
	C ₁₃ C ₁₄	–	1.527	1.543	1.532	1.532	1.564
	C ₁₄ O ₁₅	–	1.433	1.415	–	–	1.426
O ₁₅ C ₁₆	–	1.420	1.430	–	–	1.441	
Валентный угол, град.	N ₁ C ₂ S ₃	115.09	115.09	115.11	106.37	106.50	–
	C ₂ S ₃ C ₄	94.46	94.54	94.44	91.62	91.95	–
	S ₃ C ₄ C ₅ (C ₆)	110.04	110.00	110.02	107.67	107.80	–
	C ₄ C ₅ C ₆	118.04	117.94	118.00	–	–	–
	C ₅ (C ₄)C ₆ N ₁	119.92	119.99	119.94	111.83	111.96	–
	C ₅ (C ₄)C ₆ O ₇	118.83	118.85	118.81	123.32	123.35	–
	N ₁ C ₈ C ₉	112.74	112.67	112.90	112.52	112.64	–
	O ₁₀ C ₁₁ N ₁₂	–	111.67	112.04	108.57	108.99	110.44
	C ₁₁ N ₁₂ C ₁₃	–	114.97	113.05	112.69	114.34	112.42
	N ₁₂ C ₁₃ C ₁₄	–	100.66	109.77	110.68	113.52	104.94
	C ₁₃ C ₁₄ O ₁₅	–	104.60	111.24	–	–	105.15
	C ₁₄ O ₁₅ C ₁₆	–	108.84	111.98	–	–	105.16

6.2 Антимикробные свойства замещенных эфиров

С целью подбора новых, нетоксичных и экономически выгодных присадок для борьбы с биоразрушителями масел микроорганизмами изучены свойства синтезированных соединений в составе масла М-11 (Таблица 6.2).

Таблица 6.2 - Антимикробные свойства замещенных эфиров **13a-13f** в М-11 и Азерол-5

Соед.	СОЖ			Масло		
	Конц., %	Бактерии, см	Грибы, см	Конц., %	Бактерии, см	Грибы, см
13a	0.5	2.5-2.5	2.5-2.8	–	–	–
	0.25	1.4-1.4	1.8-2.0			
13b	0.5	3.0-3.2	1.3-1.4	–	–	–
	0.25	1.5-1.6	1.1-1.1			
13c	0.5	1.0-1.0	1.5-1.5	1	1,2-1,2	+++
	0.25	+++	1.2-1.2	0,5	+++	
13d	0.5	2.2-2.5	1.8-2.0	1	1,2-1,3	1,2-1,4
	0.25	1.4-1.4	1.3-1.4	0,5	1,0-1,0	0,8-1,0
13e	0.5	1.6-1.8	1.6-1.8	1	1,3-1,4	+++
	0.25	1.3-1.4	1.2-1.3	0,5	1,0-1,0	
13f	0.5	1.8-2.0	1.6-1.8	1	+++	1,3-1,4
	0.25	1.3-1.4	1.4-1.5	0,5		1,1-1,1

Примечание: +++ – сплошной рост микроорганизмов

Из представленных данных следует, что исследуемые соединения проявляют эффективные бактерицидные и фунгицидные свойства (помимо соединений **13a**, **13b** к маслу). Высокая эффективность антимикробного действия исследуемых молекул обусловлена сочетанием в молекуле циклического фрагмента, содержащего атомы азота и серы.

6.3 Исследование зависимости биологической активности замещенных эфиров

Рассчитаны электронные параметры и молекулярные дескрипторы для замещенных эфиров (Таблица 6.3). По расчетным данным значение индекса

глобальной электрофильности соединения **13a** имеет наибольшее значение, равное 0,934 эВ. Это обусловлено влиянием $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ и $=\text{O}$ -групп [340-343].

Таблица 6.3 – Молекулярные индексы реакционной способности исследуемых замещенных эфиров **13a-13f**, рассчитанные методом RHF/6-311G(2df,p)

Соед.	IP, эВ	E _A , эВ	-μ, эВ	η, эВ	S	χ	ω, эВ
13a	6,637	0,264	3,451	6,373	0,078	3,226	0,934
13b	6,286	0,261	3,274	6,025	0,083	3,054	0,890
13c	6,008	0,229	3,119	5,779	0,087	2,933	0,841
13d	6,046	0,239	3,143	5,807	0,086	2,947	0,850
13e	5,826	0,31	3,068	5,516	0,091	2,803	0,853
13f	6,076	0,291	3,184	5,785	0,086	2,936	0,876

Используя данные из Таблиц 6.2 и 6.3, методом множественной регрессии определили коэффициенты в уравнение (3.15): a, b, c и d. Полученное уравнение имеет следующий вид (6.1-6.4) (Рисунки 6.2, 6.3):

$$-4.02429300010^{-34} xI^{41} - 1343.246x2^3 + 239.7297x2^3 xI \quad (6.1)$$

$$1.02445900010^{-38} xI^{45} - 1235.450x2^5 + 29.37318x2^3 xI \quad (6.2)$$

$$0.0001167242 xI^5 + 54.16978 x2^3 - 8.045820 x2^3 xI \quad (6.3)$$

$$-1.721182 10^{-32} xI^{39} - 778.3029 x2^5 + 18.65393 x2^3 xI \quad (6.4)$$

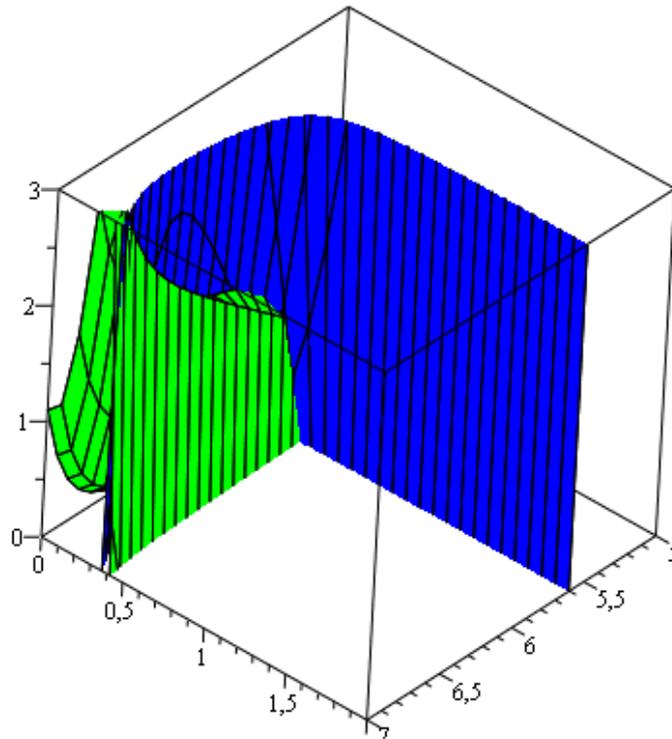


Рисунок 6.2 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в смазочных маслах (11-12))

$$R_1^2 = 99,7$$

$$R_2^2 = 98,1$$

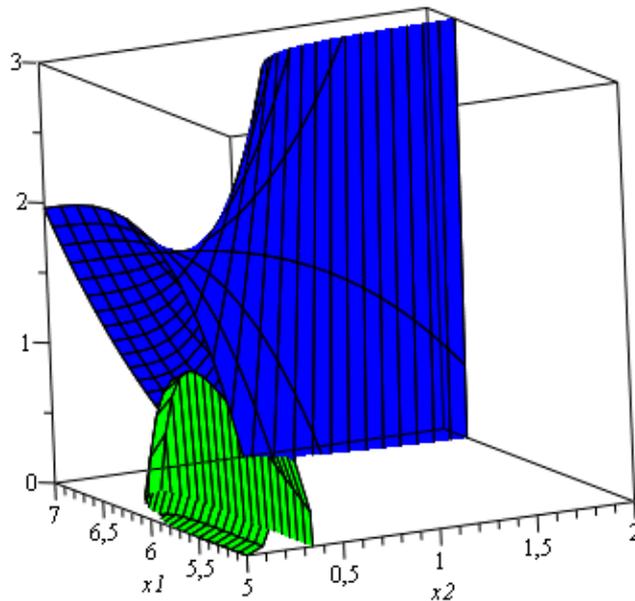


Рисунок 6.3 – Представления трехмерных графиков функций (бактерии и грибы в смазочных маслах (13-14))

$$R_1^2 = 99,2$$

$$R_2^2 = 99,1$$

Замещенные эфиры также проявляют эффективные бактерицидные и фунгицидные свойства (помимо соединений **13a-13b** в М-11).

6.4 Анतिकоррозионная активность замещенных эфиров

Исследуемые соединения **13a-13f** в составе масла М-11 изучались в качестве антикоррозионных присадок по методу НАМИ на аппарате ДК НАМИ при температуре 148°C в течение 25 часов (Рисунок 6.4).

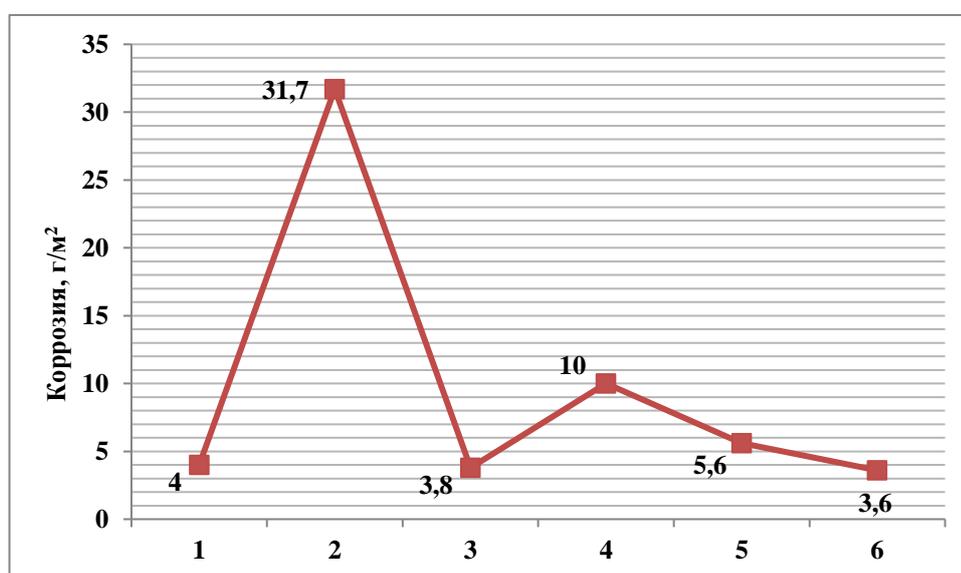


Рисунок 6.4 – Анतिकоррозионные свойства масла М-11 с исследуемыми присадками

Из результатов испытаний следует, что данные соединения **13a-13f** значительно снижают потенциальную коррозионность базового масла М-11 (Рисунок 6.5), а также процентное количество осадкообразования. Наблюдения проводились в течение 30 ч. при $T=200^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 6.5).

Анализ взаимосвязи ингибирующей активности исследуемых соединений и $E_{\text{НОМО}}$ показал, что чем меньше значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали, тем более выражены антикоррозионные свойства исследуемых соединений.

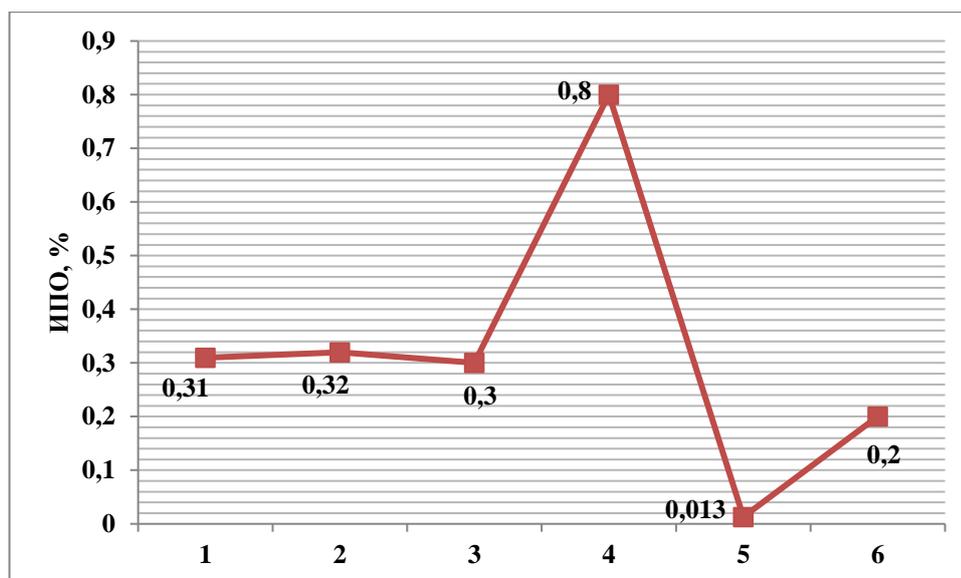


Рисунок 6.5 – Процентное количество осадкообразования ($T=200^{\circ}\text{C}$, $\tau = 30$ часов)

По результатам исследования показано, что соединения **13a-13f** могут использоваться как многофункциональные (антимикробная, антикоррозионная и антиокислительная) к СОЖ и смазочным маслам [340-341].

Выводы по главе 6

1. В шестой главе показано, что в качестве антиокислительных и противокоррозионных присадок используются в основном сернистые, азотистые, фосфорные и металлоорганические соединения, а также различные алкилфенолы. Кроме того, применяются соединения, в молекулах которых одновременно содержатся фосфор и сера или сера и азот, а также фенолы с различными функциональными группами.

2. С целью подбора новых, нетоксичных и экономически выгодных присадок для борьбы с биоразрушителями масел микроорганизмами в главе изучены свойства синтезированных соединений в составе масла М-11. Установлено, что исследуемые соединения проявляют эффективные бактерицидные и фунгицидные свойства. Высокая эффективность антимикробного действия исследуемых молекул обусловлена сочетанием в молекуле циклического фрагмента, содержащего атомы азота и серы.

3. Выявлено, что исследуемые соединения значительно снижают потенциальную коррозионность базового масла М-11, а также процентное количество осадкообразования. Анализ взаимосвязи ингибирующей активности исследуемых соединений и $E_{\text{НОМО}}$ показал, что чем меньше значение энергии высшей занятой молекулярной орбитали, тем более выражены антикоррозионные свойства исследуемых соединений. Также составлены уравнения зависимостей нелинейных функций взаимосвязи антимикробной, антикоррозионной, активностей от рассчитанных индексов реакционной способности исследуемых соединений.

4. Установлено, что исследуемые соединения замещенных эфиров проявляют, помимо антимикробной активности, антиокислительную и антикоррозионную активности и могут быть рекомендованы в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам и СОЖ.

7 ИССЛЕДОВАНИЯ N-СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ В ЭЛЕКТРОФИЛЬНО-НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ

Шестичленные гетероциклические соединения различной природы служат основой многих природных и синтетических биологически активных веществ, а также обладают целым рядом других полезных свойств; многие из них применяются, например, как органические полупроводники, фотоактивные материалы, антиоксиданты, присадки к топливам и маслам, материалы для активных сред жидкостных лазеров (на красителях), технические и пищевые красители, консерванты и т.д. [344-348]. Наряду с большой практической значимостью гетероциклические соединения представляют несомненный теоретический интерес как модели для изучения взаимосвязи химических свойств соединений с их строением, а также для разработки методов органического синтеза, что, конечно же, напрямую связано со строением соединения, причем важнейшее значение имеют размер цикла, степень насыщенности, природа и число гетероатомов [349].

Наряду с большой практической значимостью в органической химии данные гетероорганические соединения представляют несомненный теоретический интерес как модели для изучения взаимосвязи химических свойств соединений с их строением. Актуальность получения присадок на основе соединений ряда замещенных триазинов состоит в том, что они имеют высокую термическую стабильность и биоразлагаемы.

Исследованы шестичленные гетероциклические соединения с различным содержанием атома азота в кольце различными по типу неэмпирическими методами (DFT, MP2) с привлечением разных дескрипторов реакционной активности [350], а также оценка термодинамической стабильности катионов и анионов 1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4-триазинов.

Геометрия молекул шестичленных гетероциклических соединений с различным содержанием атомов азота в кольце полностью оптимизирована в рамках различных по уровню теорий: B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и

B3PW91/6-311++G(d,p) [62-63]. Теми же методами рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении.

Стабильность катионов и анионов 1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4-триазинов оценивали исходя их термодинамических данных, рассчитанных для реакций, изображенных на Рисунке 7.1.

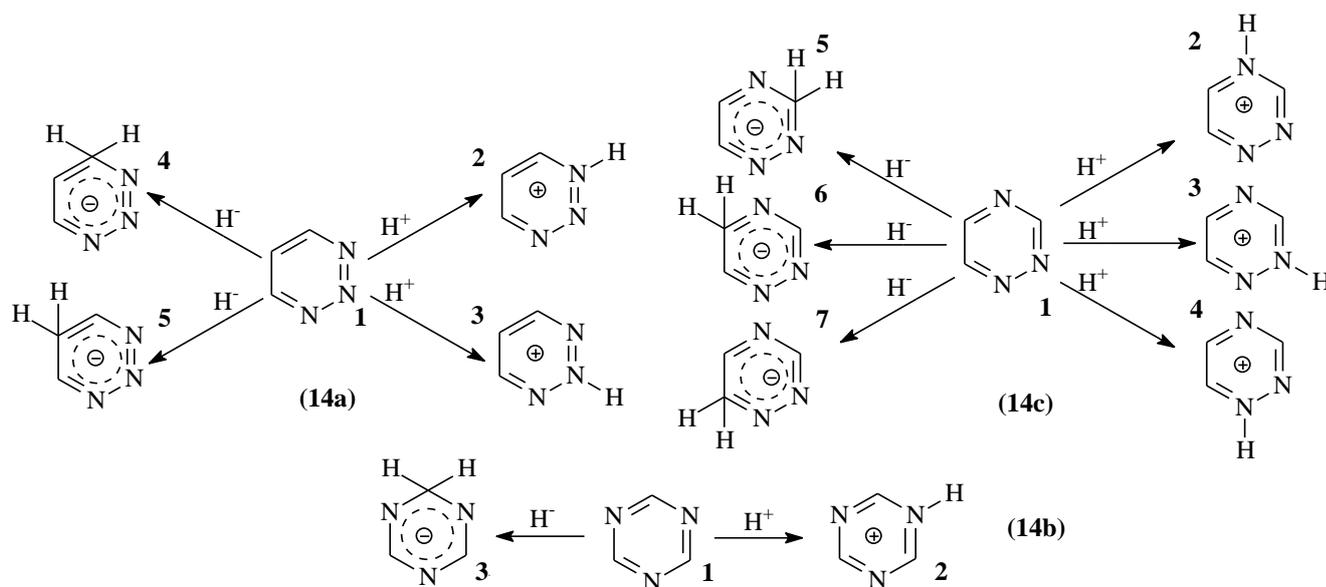


Рисунок 7.1 – Реакции протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекулам 1,2,3-триазина (14a), 1,3,5-триазина (14b) и 1,2,4-триазина (14c)

Все расчеты выполнены с использованием квантово-химических программ: GAMESS [42, 44, 337-339].

На Рисунках 7.1, 7.2 приведены геометрические характеристики молекул пиридина, диазинов и тетразинов. При сопоставлении геометрических параметров исследуемых молекул друг с другом наилучшая сходимость результатов наблюдается для метода $^A\text{B3LYP}/6-31+\text{G}(\text{d},\text{p})$. Так, сравнение длины связи $\text{N}_1\text{—N}_2$, рассчитанной методом функционала плотности, с аналогичной длиной связи в пиридазине, определенной методом РСА [351], дает разницу 0,003 Å. При аналогичном рассмотрении связей $\text{N}_2\text{—C}_3$, $\text{C}_3\text{—N}_4$, $\text{N}_4\text{—C}_5$ и $\text{C}_6\text{—N}_1$ по отношению к связи $\text{N}_1\text{—C}_2$ в молекуле пиридина (результаты РСА) наблюдается также хорошая сходимость (разница в длинах составляет 0,006, 0,001, 0,012 и 0,008 Å соответственно).

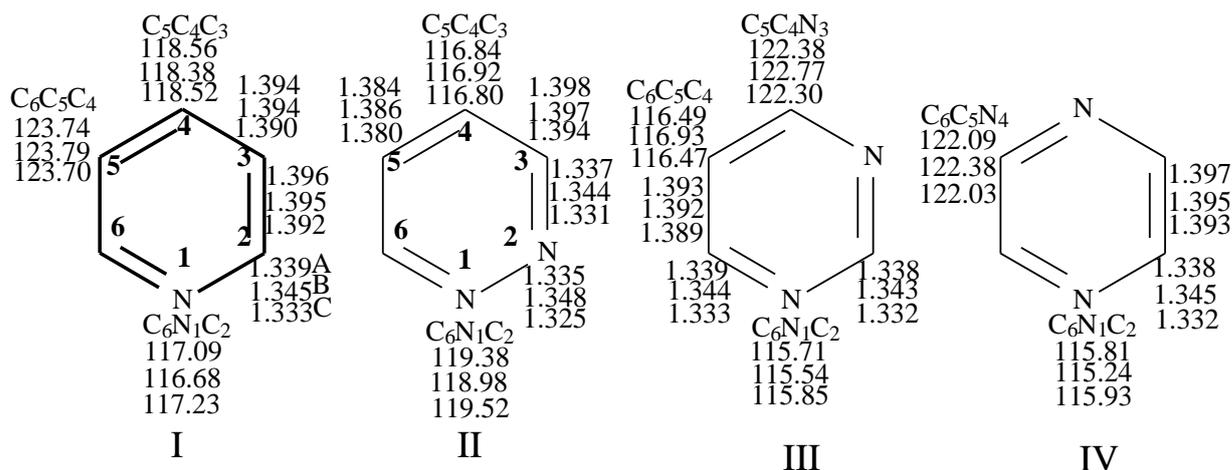


Рисунок 7.2 – Сопоставление структурных параметров

пиридина (I), 1,2-диазина (пиридазин) (II), 1,3-диазина (пиримидин) (III), 1,4-диазина (пиразин) (IV) методами ^AB3LYP/6-31+G(d,p), ^BMP2/6-31+G(d,p), ^CB3PW91/6-311++G(d,p)

Исследуемые соединения представляют собой ароматическую π-электронную систему, которая образуется за счет π-электронов трех двойных связей в кольцах [352-353]. Неподделенная пара электронов атомов азота лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости π-системы кольца и не принимает участия в создании ароматического секстета. Отсюда можно сказать, что атом азота обладает основными и нуклеофильными свойствами и чем больше атомов азота в кольце, тем больше π-дефицитность ядра, так как электронная плотность в кольце распределена неравномерно и частично локализована на атомах азота. Причем, чем больше атомов азота в кольце, тем жестче молекула.

В молекуле I межъядерные расстояния связи С—С составляют 1.394 Å, а межъядерные расстояния связи С—N – 1.339 Å, причем данное соединение имеет плоскую структуру. Атом азота в гетероциклических соединениях обладает электроноакцепторными свойствами и "стягивает" на себя всю электронную плотность цикла. В всех представленных случаях атомы азота находятся в состоянии *sp*²-гибридизации. Наблюдается незначительное отклонение *p*-орбитали от плоскости ароматического кольца, где располагаются неподделенные пары электронов. Наиболее выгодное расположение валентных углов, равное 117,09°

между орбиталями азота в системе **I** требует именно такого вида включения атома азота в цикл, приводящего к наименьшим энергетическим затратам и обеспечивающего высокую стабильность кольца (так и для остальных представленных соединений). Не только внесение атома азота в цикл означает изменение свойств углеводородного скелета соединения **I**, но и, в свою очередь, π -электронное сопряжение в цикле влияет на поведение атома азота. Дополнительное взаимодействие внешней неподеленной электронной пары атома азота с циклической π -электронной системой приводит к уменьшению основности **I**. Небольшая деформация угла $\angle C_6N_1C_2$ (117.09° вместо 120° при sp^2 -гибридизации) и лишь некоторое усугубление s-характера неподеленной электронной пары по сравнению с тем, как это следует из состояния sp^2 -гибридизации азота, свидетельствуют о хорошо выраженной ароматичности **I**. Длина связи N_1-N_2 в **II** приближается к длине простой связи $N-N$, которая равна $1,335 \text{ \AA}$. Причем, сравнивая геометрические параметры и энергии делокализации исследуемых гетероциклических соединений, следует сказать, что устойчивость сопряженной системы падает в ряду: **I** > **IV** > **III** > **II**.

Рассматривая менее устойчивые гетероциклические соединения (Рисунок 7.3), содержащие четыре атома в кольце, можно сказать следующее. Молекулы тетразинов представляет собой несколько искаженные шестиугольники и, по-видимому, существуют в двух конформациях: плоской и типа "ванны" [354]. Рассчитанные геометрические и электронные параметры **VII** свидетельствуют о сложном взаимодействии сил в молекуле. Значения длин связей и валентных углов между атомами меняется в соответствии с определенным расположением атомов азота, проявляющих электроноакцепторные свойства [218].

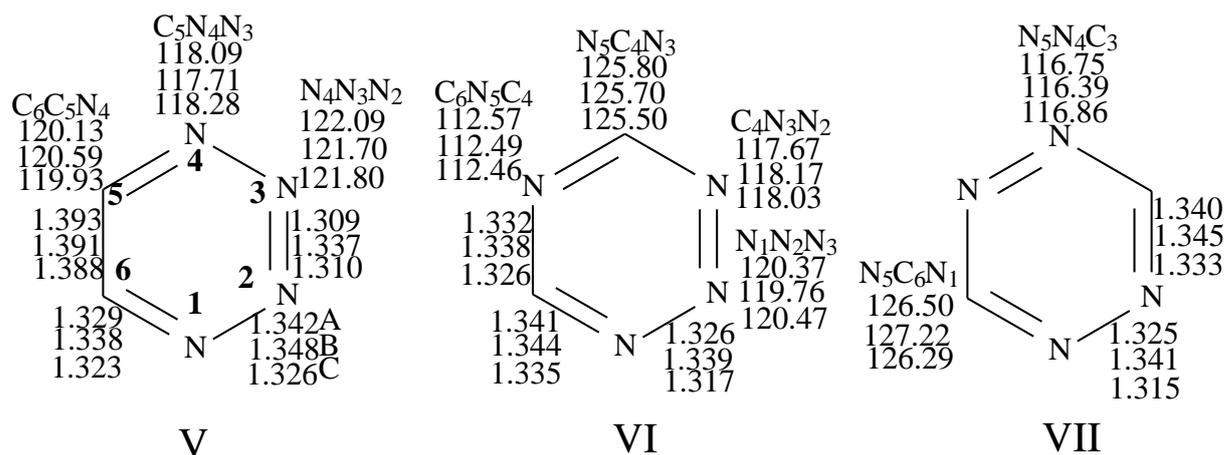


Рисунок 7.3 – Сопоставление структурных параметров 1,2,3,4- или виц-тетразина (V), 1,2,3,5- или асимм-тетразина (VI), 1,2,4,5- или симм-тетразина (VII) методами ^AB3LYP/6-31+G(*d,p*), ^BMP2/6-31+G(*d,p*), ^CB3PW91/6-311++G(*d,p*)

В Таблице 7.1 представлены геометрические параметры триазинов, рассчитанных различными методами. Рассчитано, что угол $\angle\text{CNC}$ в **14b** составляет не 120° , как этого требует sp^2 -гибридизация атома азота, а лишь $114,01^\circ$. Отсюда следует, что неподеленная пара электронов имеет более s-характер, чем при чистой sp^2 -гибридизации, т.е. в меньшей степени сопряжена с кольцевой ароматической системой **14b**.

Атомы азота индуцируют на атомах углерода положительный заряд, в результате деформируются, искажаются длины связей и углы между связями, что ведет к геометрической асимметрии молекулы, уменьшению числа возможных резонансных структур и в целом – к уменьшению ее стабильности [355].

Таблица 7.2 содержит рассчитанные значения зарядов атомов исследуемых молекул по Малликену в рамках вышеуказанных методов. Использование заряда, как дескриптора селективности атаки нуклеофильных и электрофильных частиц, позволяет сделать следующие выводы.

Таблица 7.1 – Структурные параметры исследуемых молекул **14(a-c)**, рассчитанные методами B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p), B3PW91/6-311++(d,p)

Соед.	Метод	Длина связи, Å				Валентный угол, град.			
		N ₁ -N ₂ ^{VIII, X} (N ₁ -C ₂ ^{IX})	N ₂ -C ₃ ^X	N ₃ -C ₄ ^{VIII} (C ₃ - N ₄ ^X)	C ₄ -C ₅ ^{VIII} (N ₄ -C ₅ ^X)	∠C ₆ N ₁ N ₂ ^{VIII, X} (∠C ₆ N ₁ C ₂ ^{IX})	∠N ₁ N ₂ N ₃ ^{VIII} (∠N ₁ C ₂ N ₃ ^{IX} , ∠N ₁ N ₂ C ₃ ^X)	∠N ₃ C ₄ C ₅ ^{VIII} (∠C ₃ N ₄ C ₅ ^X)	∠C ₄ C ₅ C ₆ ^{VIII} (∠N ₄ C ₅ C ₆ ^X)
14a	B3LYP /6-31+G(d,p)	1.319	—	1.345	1.395	120.56	121.32	121.31	115.18
	MP2 /6-31+G(d,p)	1.342	—	1.350	1.388	119.62	121.08	121.39	115.64
	B3PW91 /6- 311++(d,p)	1.318	—	1.335	1.383	119.88	121.50	122.02	114.70
14b	B3LYP /6-31+G(d,p)	1.337	—	—	—	114.01	125.99	—	—
	MP2 /6-31+G(d,p)	1.341	—	—	—	113.98	126.03	—	—
	B3PW91 /6- 311++(d,p)	1.331	—	—	—	114.11	125.59	—	—
14c	B3LYP /6-31+G(d,p)	1.336	1.336	1.342	1.329	118.20	118.03	114.26	120.66
	MP2 /6-31+G(d,p)	1.347	1.342	1.347	1.337	117.53	117.99	113.97	120.71
	B3PW91 /6- 311++(d,p)	1.325	1.331	1.336	1.324	118.37	118.16	114.38	120.56

Электрофильное замещение у соединения **I** возможно лишь в положениях 3 и 5, причем в жестких условиях. В положениях 2 и 6 также в жестких условиях может протекать нуклеофильное замещение. В положении 4 нуклеофильное замещение, согласно значению энергии локализации, должно происходить с еще большим трудом. В нейтральной молекуле **I** легче всего во взаимодействие с электрофильными реагентами вступает атом азота. Непосредственная электрофильная атака на атомы углерода соединения **I** сильно затруднена. Замена в шестичленном цикле группы =CH на =N приводит к уменьшению способности атомов углерода к электрофильному замещению в 10⁶ раз.

Таблица 7.2 – Рассчитанные значения зарядов (q) атомов по Малликену в молекулах **I-VII** и **14a-14c** методами B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-311++G(d,p)

Соед.	Атом	Метод		
		<i>B3LYP/6-31+G(d,p)</i>	<i>MP2/6-31+G(d,p)</i>	<i>B3PW91/6-311++(d,p)</i>
I	N ₁	-0.423	-0.403	-0.033
	C ₂ (C ₆)	0.087	0.054	-0.486
	C ₃ (C ₅)	-0.101	-0.131	0.137
	C ₄	-0.072	-0.115	-0.268
II	N ₁ (N ₂)	-0.246	-0.233	-0.018
	C ₃ (C ₆)	0.088	0.052	-0.456
	C ₄ (C ₅)	-0.080	-0.118	0.066
III	N ₁ (N ₃)	-0.389	-0.368	-0.082
	C ₂	0.220	0.184	-0.177
	C ₄ (C ₆)	0.100	0.060	-0.238
	C ₅	-0.099	-0.130	-0.019
IV	N ₁ (N ₄)	-0.394	-0.385	-0.049
	C ₂ (C ₃ , C ₅ , C ₆)	0.085	0.054	-0.180
V	N ₁ (N ₄)	-0.227	-0.215	-0.032
	N ₂ (N ₃)	-0.037	-0.034	0.035
	C ₅ (C ₆)	0.118	0.075	-0.300
VI	N ₁ (N ₃)	-0.218	-0.192	-0.102
	N ₂	-0.015	-0.034	0.186
	C ₄ (C ₆)	0.255	0.205	-0.217
	N ₅	-0.347	-0.323	-0.027
VII	N ₁ (N ₂ , N ₄ , N ₅)	-0.196	-0.188	-0.001
	C ₃ (C ₆)	0.243	0.204	-0.246
14a	N ₁ (N ₃)	-0.252	-0.230	-0.063
	N ₂	-0.035	-0.043	0.126
	C ₄ (C ₆)	0.116	0.070	-0.426
	C ₅	-0.090	-0.122	0.214
14b	N ₁ (N ₃ , N ₅)	-0.358	-0.342	-0.071
	C ₂ (C ₄ , C ₆)	0.233	0.195	-0.154
14c	N ₁	-0.221	-0.222	-0.025
	N ₂	-0.220	-0.200	-0.020
	C ₃	0.233	0.192	-0.257
	N ₄	-0.378	-0.359	-0.046
	C ₅	0.112	0.068	-0.111
	C ₆	0.088	0.059	-0.204

Индексы π -электронной плотности показывают, что положение 2 в кольце соединения **III** наиболее чувствительно к нуклеофильной атаке. Более слабыми электрофильными реакционными центрами являются C_4 и C_6 . C_5 характеризуется очень слабыми нуклеофильными свойствами. По сравнению с соединением **I** реакционная способность атомов азота в соединении **III** пониженная. Соединение **III** инертен по отношению к электрофильной атаке.

Положительный заряд на атомах C_2 , C_3 , C_5 и C_6 молекулы **IV** в целом больше, чем на атомах углерода молекулы **I**. Неравномерное распределение электронной плотности в пиразиновом цикле можно объяснить наличием сильного индуктивного эффекта двух симметрично расположенных атомов азота. Способность к электрофильному замещению для структур **I** и **IV** примерно одинакова, а способность к нуклеофильному замещению для **IV** больше, чем для **I**. Влияние индуктивного эффекта атомов азота в соединении **II** достаточно велико и сильно уменьшает возможность электрофильной атаки по углеродным атомам кольца. Вместе с тем взаимное влияние атомов азота приводит и к ослаблению основности **II**. Молекула **II** сильно поляризована. Дипольный момент в **II** равен 3,94 D (**III** - 2,10 D). Атомы азота в **II** проявляют в реакциях пониженную нуклеофильность. Распределение электронной плотности по атомам $C_3(C_6)$ и $C_4(C_5)$ различно и характеризуется величинами для C_3 и C_4 0.088 и -0.080 соответственно. Из Таблицы 7.2 видно, что соединение **II** склонно к реакциям нуклеофильного замещения по атомам углерода и к большей активности атомов углерода в положении 4. Соединение **II** инертен по отношению к реакциям электрофильного замещения.

Введение третьего гетероатома в шестичленный гетероцикл не нарушает ароматичности системы, однако индуктивный эффект трех электроотрицательных атомов в любом сочетании почти полностью перекрывает их мезомерный эффект. Шестичленные гетероциклические соединения с тремя гетероатомами – это богатые электронами соединения, которые могут быть описаны большим набором резонансных структур. Каждое из таких соединений существует в виде нескольких

изомеров, причем наиболее устойчивые из них - симметричные гетероциклические соединения.

Неподеленные пары электронов, испытывая сильное влияние ароматического кольца, в свою очередь ослабляют циклическую π -сопряженную систему. Поэтому s-триазиновое кольцо легко раскрывается под действием нуклеофильных реагентов.

Резонансные структуры означают, что электрофильное замещение по атомам углерода кольца **14b** сильно затруднено, поскольку это действие связано с разрушением ароматического кольца. Так, соединение **14b** плохо реагирует с электрофильными агентами, часто раскрывает цикл под действием нуклеофильных реагентов, и только высокая термическая стабильность напоминает об ароматической природе **14b**.

Электронная структура **14c** характеризуется неравномерностью в распределении электронной плотности. Как и следовало ожидать, **14c** имеет большой дипольный момент 3,24 D (I – 2,20 D). **14c** – соединение неустойчивое, кольцо которого легко подвергается расщеплению.

Введение четвертого гетероатома в ненасыщенный шестичленный гетероцикл значительно снижает ароматичность системы. Как и следовало ожидать, таким соединениям свойственны реакции нуклеофильного замещения по атомам углерода, но реакции электрофильного замещения протекают с большим трудом с участием последних. Вследствие еще большей обогащенности электронами таких систем по сравнению с гетероциклическими соединениями, содержащими три атома азота, они гораздо легче раскрывают цикл под воздействием, главным образом, нуклеофильных реагентов. Четыре гетероатома в шестичленном цикле сужают диапазон структурных изменений в подобных гетероциклах и приводят к сравнительной инертности всей системы в целом. Реакции электрофильного замещения в положениях 3 и 6 практически неосуществимы, рассчитанные данные показывают, что нуклеофильность этих позиций выше, чем в **14b**. Аналогичные расчеты говорят о несколько меньших возможностях VII как электрофильного реагента в соответствующих реакциях

нуклеофильного замещения по сравнению с тем же **14b**. Неподеленные электронные пары у атомов азота **VII** испытывают сильное влияние π -сопряженной кольцевой системы и дезактивируют друг друга. Неудивительно поэтому, что **VII** является слабым основанием, а реакции электрофильного присоединения к атомам азота изучены мало [356-357].

Анализируя распределение зарядов по Малликену можно предложить следующую последовательность селективности атаки нуклеофильными реагентами атомов углерода: $C_3 > C_5 > C_6$. Для подтверждения корректности использования значений распределения зарядов были проведены расчеты термодинамической стабильности анионов **14c** 5—7 (Схема 7.1 и Таблицы 7.3-7.5).

Таблица 7.3 – Изменения энтальпии ΔH , энергии Гиббса ΔG для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекуле **14a**, рассчитанные методами B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-311++G(d,p)

Реакция	Метод					
	B3LYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-31+G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)	
	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
1 → 2	-206,194	-198,518	-200,849	-196,092	-207,627	-199,941
1 → 3	-211,148	-203,049	-210,304	-202,476	-212,696	-204,872
1 → 4	-388,180	-382,072	-377,388	-369,768	-391,216	-383,788
1 → 5	-91,677	-90,407	-103,178	-95,652	-21,251	-13,924

Таблица 7.4 – Изменение энтальпии ΔH , энергии Гиббса ΔG для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекуле **14b**, рассчитанные методами B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-311++G(d,p)

Реакция	Метод					
	B3LYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-31+G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)	
	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
1 → 2	-200,998	-172,910	-197,945	-190,382	-222,830	-194,726
1 → 3	-100,062	-92,809	-105,318	-97,824	-58,115	-50,825

Таблица 7.5 – Изменение энтальпии ΔH , энергии Гиббса ΔG для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона к молекуле **14c**, рассчитанные методами B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-311++G(d,p)

Реакция	Метод					
	B3LYP/6-31+G(d,p)		MP2/6-31+G(d,p)		B3PW91/6-311++G(d,p)	
	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль	ΔH , ккал/моль	ΔG , ккал/моль
1 → 2	-197,314	-189,755	-194,866	-187,267	-197,918	-190,719
1 → 3	-207,735	-200,105	-205,196	-197,518	-209,010	-201,717
1 → 4	-205,075	-197,383	-204,748	-197,037	-206,254	-198,895
1 → 5	-99,435	-91,861	-105,116	-97,370	-58,137	-50,505
1 → 6	-100,977	-93,710	-104,950	-97,358	-59,469	-52,123
1 → 7	-96,377	-88,847	-103,613	-95,939	-55,318	-47,727

При рассмотрении значений изменения энтальпии и энергии Гиббса реакции протонирования молекулы **14c** в рамках метода B3LYP/6-31+G(d,p) катион **3** является самым стабильным, энтальпия его образования больше на 10,421 ккал/моль, чем катиона **2** и на 2,660 ккал/моль для катиона **4**. Анализ изменения энергии Гиббса также позволяет заключить, что образование катиона **2** является маловероятным. Таким образом, учитывая данные термодинамической стабильности катионов 1,2,4-триамина, можно предложить следующий ряд реакционной способности атомов азота по отношению к электрофильным реагентам: $N_2 \approx N_1 > N_4$ [365]. Рассчитанные параметры реакционной способности хорошо согласуются с экспериментальными работами; так, в работах [358-364] по изучению алкилирования 1,2,4-триазинов показано, что наличие различных электронодонорных (MeO, MeS, NH₂, Me₂N и др.) заместителей в положении **3** триазиновой системы дает соотношение продуктов N_1/N_2 алкилирования 100/0, введение же в положение **6** объемного фенильного радикала изменяет региоселективность атаки метилирующего реагента на противоположную, соотношение продуктов N_1/N_2 алкилирования составляет 0/100, а продуктов N_3 алкилирования не обнаружено вовсе. Как следует из данных вышеприведенных таблиц, атомы углерода концентрируют на себе положительный заряд, при этом наблюдается высокую степень электронодефицитности гетероциклического

соединения, что, в свою очередь, не позволяет реализовать механизм электрофильной атаки по атомам углерода, и только введение заместителей электронодонорного характера, как показано в работе [358-359], дает возможным данное превращение. С другой стороны, электронодефицитность атома углерода в 1,2,4-триазине делает их центром нуклеофильной атаки.

Производные 1,3,5-триазина из-за высокой устойчивости Ar-кольца могут обладать термической стабильностью, проявление защитных и антиокислительных свойств характеризуют наличие функциональных групп заместителей, а присутствие 3-х атомов азота в Ar-кольце характеризуют их противокоррозионные свойства и адсорбционную активность [365].

Выводы к главе 7

1. Представленные гетероорганические соединения представляют несомненный теоретический интерес как модели для изучения взаимосвязи химических свойств соединений с их строением. Актуальность получения присадок на основе соединений ряда замещенных триазинов состоит в том, что они имеют высокую термическую стабильность и биоразлагаемы.

2. Квантовохимическими методами определены структурные и электронные параметры, относительные энергии, частоты нормальных колебаний для исследуемых соединений.

3. Рассмотренные методы B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-311++G(d,p) позволяют описать геометрические характеристики и электронное строение шестичленных гетероциклов с различным содержанием атома азота в кольце и их замещенных [365].

4. На основании расчетов распределения зарядов и термодинамических параметров образования катионов и анионов исследуемых соединений выстроены ряды реакционной способности атомов углерода и азота данных молекул в реакциях присоединения катиона водорода и гидрид-аниона. Соответствие расчетных рядов индексов активности атомов азота и углерода в триазилах по

отношению к катиону и гидрид-аниону водорода с экспериментальными данными дают качественную оценку и возможность систематизировать реакционную способность триазинов в электрофильно-нуклеофильных реакциях.

5. С увеличением числа атомов азота в цикле увеличивается π -электронная энергия и уменьшается энергия σ -связей в цикле; увеличение потенциала ионизации с возрастанием числа атомов азота в цикле может быть связано или с повышением энергии орбитали неподеленной электронной пары, или с повышением энергии высшей π -орбитали. Ароматические свойства азинов с увеличением числа атомов азота усиливаются или ослабляются в зависимости от симметричности возникающих электронных структур и сохранения сильного мезомерного эффекта в системе.

6. Совпадение рассчитанных рядов реакционной способности атомов углерода и азота в молекулах триазинов по отношению к катиону и гидрид-аниону водорода с экспериментальными данными позволяет качественно систематизировать реакционную способность триазинов в реакциях с электрофилами и нуклеофилами различной природы.

7. Установлено, что для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона ряд реакционной способности атомов азота и углерода располагается в следующем порядке, соответственно: для 1,2,3-триазина: $N_2 > N_3 = N_1$ и $C_4 = C_6 > C_5$; для 1,2,4-триазина: $C_5 > C_3 > C_6$ и $N_2 > N_1 > N_4$. Преимущества использования квантовохимических методов в этой области несомненны, поскольку именно они позволяют нам полностью освободиться от экспериментальной информации при прогнозе энтальпийных эффектов реакций и их протекании [365].

8. Установлено, что расположение атомов азота в кольце оказывает сильное влияние на распределение электронной плотности в молекулах гетероциклов в целом. Показано, что наибольшее изменение в электронной плотности наблюдается при *m*-положении атомов азота, меньше - при *o*- или *n*-положении. Таким образом, чтобы повысить поиск новых присадок к смазочным маслам и СОЖ в ряду замещенных триазинов необходимо проводить

предварительное прогнозирование синтеза продуктов реакции, учитывая условия, обеспечивающие необходимые эксплуатационные свойства продукта реакции.

9. 1,3,5-Триазины по результатам исследований могут быть рекомендованы для использования как полифункциональные стабилизирующие присадки к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям, реактивным и дизельным видам топлива.

8 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ БАЛЬНЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОСТАВЛЯЮЩИХ НАФТАЛАНСКОЙ НЕФТИ

8.1 Методы для расчета биологических структур

Среди сегодняшних научных исследований значительную популярность имеют работы в области изучения и предсказания химических структур и свойств биологически активных веществ, а также изучение механизмов и прогнозирование протекания биохимических процессов [366].

Для того чтобы определить зависимости "структура-свойство" исследуемых соединения необходимо выявить точные методы для расчета данных структур. Существует три метода (полуэмпирические, эмпирические и неэмпирические) для исследования структуры и структурных зависимостей, проявлении химических свойств исследуемых веществ и других их параметров биологической активности. Расчеты гетероорганических систем основаны на решении известного уравнения Шрёдингера. Показатель волновой функции должен соответствовать основным требованиям, предъявляемым к ним в квантовой механике и квантовой химии. Волновая функция относительно пары электронов и их перестановки координат должна быть антисимметрична в гетероорганических системах. Требования, предъявляемые к уровню приближения и выбору квантовохимической расчетной схемы, устанавливаемые экспериментальным путем, следующие [367]:

1. Сходимость результатов теоретических и экспериментальных полученных данных.
2. Сравнительно малые затраты по времени при выполнении квантовохимических расчетов на быстродействующих ЭВМ.

Чаще всего при исследовании больших молекул используют полуэмпирические методы. Применяя данные методы, электронное строение не анализируется, но определяется ППЭ [368]. Только физические постоянные параметры используют неэмпирические методы расчетов, решающие точные уравнения. Практически все квантовохимические расчеты основаны на

приближении МО Хартри-Фока. Выбор базиса орбиталей является основной характеристикой расчетной модели при применении метода Хартри-Фока-Рутаана [369].

На описании системы взаимодействия фермионов через их плотности основан метод теории функционала плотности [370]. Взаимодействуя друг с другом в твердом теле, электроны подчиняются закону Кулона, а базисная переменная системы зависима от значений X , Y и Z . На расчёте приближений основывается практическое использование данного метода для потенциала обменной корреляции [371]. Теория функционала плотности вне электростатического взаимодействия электронов описывает взаимосвязь между потенциалом Кулона и принципом Паули [372].

8.2 Основные особенности нафталанской нефти

Нафталанская нефть – это густая структура жидкой сиропообразной консистенции коричневого или черно-бурого, имеющая особенный нефтяной запах. Состав соотношение углеводородов в нефтях зависят от условий их формирования, куда можно отнести воздействие микроорганизмов (процесс биодegradации), состав и строение первоначальной органической системы, давление и температуру (катагенез). Нафталанская нефть включает в свой состав следующие соединения и смеси веществ: нафтеновые углеводороды и кислоты, смолистые соединения, углеводороды с ароматическим фрагментами, а также соединения на основе марганца, цинка, меди, бора, брома, йода, лития, азота и других элементов периодической таблицы [373-376].

Сама нафталанская нефть, химические соединения неуглеводородной природы, а также выделенные из нее фракции (путем разгонки под вакуумом или перколяционным методом) обладают определенной биологической активностью, причем наибольшей обладают нафтеновые углеводороды [377-379]. Процесс разделения биомаркеров в нафталанской нефти достаточно сложный, ввиду того что, учитывая сложный состав нефти, их количество небольшое. Но нафталанская

нефть, которая является единственной в мире и проявляет лечебные терапевтические свойства, говорит о том, что в ее состав входит огромное число оптически активных углеводов. Отличительной чертой нафталанской нефти является высокое содержание в ней углеводов с циклопентанопергидрофенантеновым циклом [380-383].

Данные стойкие биомаркерные молекулы в нафталанской нефти устойчивы к деградации и образуются при трансформации керогена в нефтяные углеводороды. Тритерпеноиды, входящие в состав нафталанской нефти, являются важным классом, обладающим широким спектром биологического действия. Их концентрация в нефти колеблется в пределах 50-60,5% [384].

Биологические маркеры – это молекулярные остатки живых организмов (полициклические углеводороды), обнаруженных в породах и отложениях. Биомаркеры (хемофоссолии) представляют собой сложноорганизованный углеродный скелет биогенной природы, по структуре схожий с биомолекулами-предшественниками живых организмов [385], в состав которых включены атомы углерода, водорода и других элементов.

На сегодняшний день обнаружено более 600 биомолекул, содержащихся в нефтях и используемых для решения проблемных геохимических задач относительно миграции нефтей, биodeградации и исследования состава химического вещества. В нефтегазопроисковой геохимии возможно применение и метода термолиза органического вещества.

Чаще всего в составе нафталанской нефти можно встретить фитан и пристан, образующиеся в процессе деградации хлорофилла и по структуре относящиеся к изопреноидам. Гораздо реже – стераны и тритерпаны. Стераны – это тетрациклические структурные соединения, в составе которых имеются алкильные группы в боковой углеводородной цепи. Они являются функциональными производными стероидов в составе высших водорослей и растений. А тритерпановым биомаркерным молекулам, имеющим три-, тетра- или пентациклическую структуры, дали начало тритерпеноиды, содержащиеся в

бактериях. Популярными биомаркерами нефти являются также фенантрен, дибензотиофен, бензонафтотиофен, хризен и алкилированные нафталины.

Учитывая, что пентациклические насыщенные углеводороды нефтей открыты были в 60-е годы, а их структуры и стереохимия были установлены только в 1973 г. [386].

По сравнению со стероидными гормонами полициклические нафтеновые углеводороды, входящие в состав нафталанской нефти, имеют схожий с ними состав, но они не обладают эстрогенными свойствами. Они не проявляют токсичных свойств и оказывают положительное влияние на физиологические функции живого организма [381, 387]. Ранее в литературе приводилось, что данные свойства они способны приобрести после определенных превращений в живом организме.

Используя нафталанскую нефть, по мнению Ю.Г. Мамедалиева [376], она в живой организм поставляются промежуточные соединения синтеза, которые в свою очередь являются толчком для формирования и синтеза витаминов, гормонов и др. соединений [388-389]. Такой характер действия органических соединений, основой которых является циклопентанопергидрофенантеновый цикл, считается причиной уникального действия нафталанской нефти на организм [390-391].

На сегодняшний день вопросам исследования влияния Нафталанской нефти и выявлению превращений углеводородов, входящих в ее состав, посвящены единичные работы, причем данные результаты могли бы служить основой для уточнения дозировки и механизма действия нефти.

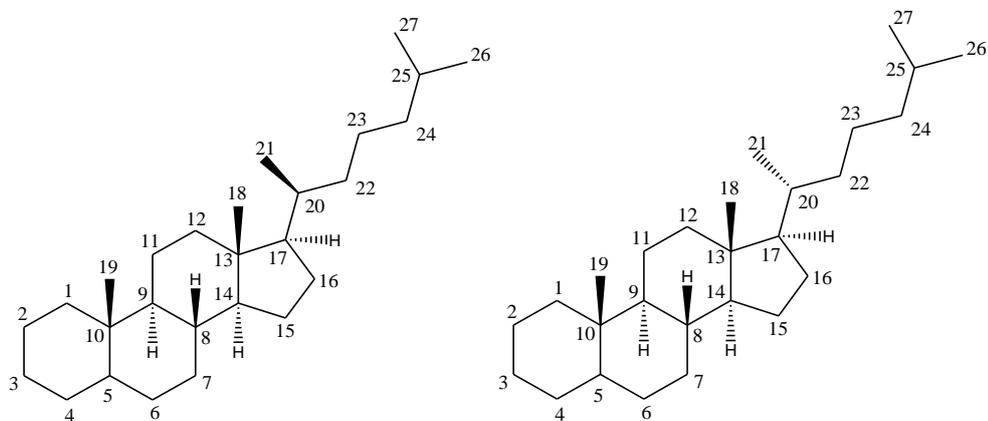
8.3 Биомаркерные молекулы как объекты исследования составляющих нафталанской нефти

Нафтеновые углеводороды, являющиеся составляющими нафталанской нефти, содержат четырехъядерную циклопентанопергидрофенантеновую систему. Из литературных данных известно [392-396], что данная кольцевая система в живой природе встречается как в растительных, так и в животных

организмах. Определенное влияние оказывают на проявление биологической активности данных биомаркеров следующие характеристики: структура исследуемых соединений, расположение боковых групп и атомов, примыкающих к основному циклу, пространственная конфигурация, положение кратных связей в соединениях и т.д.

С применением квантовохимических методов проведено исследование строения и структурных особенностей биомаркерных молекул нафталанской нефти с использованием различных дескрипторов реакционной активности. Геометрия представленных соединений оптимизирована, и реализован теоретический расчет с использованием метода гибридного функционала плотности B3LYP в базисе 6-311+G(d,p). Тем же методом рассчитаны частоты нормальных колебаний в гармоническом приближении. Достижение минимума на поверхности потенциальной энергии исследуемых молекул контролировали с помощью собственных значений Гессиана, которые были всегда положительны. Расчеты выполнены с использованием квантовохимической программы FireFly (US GAMESS).

Исследуемые структуры биомаркеров нафталанской нефти представлены на Рисунках 8.1–8.5. Для проведения дальнейшего сравнения структурных особенностей и проявляемых свойств на Рисунках 8.6 и 8.7 приведены структуры бетулиновых производных и стероидных гормонов [397-398].



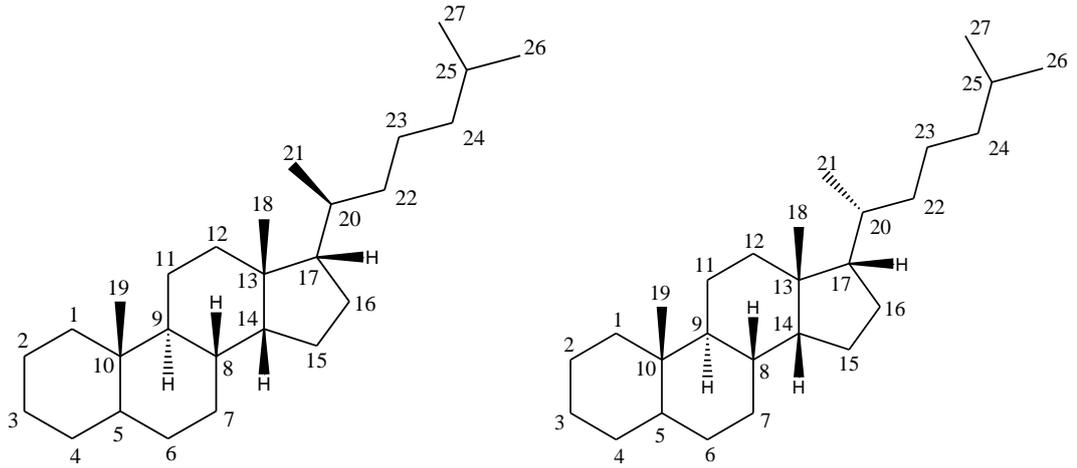


Рисунок 8.1 – Холестаны: **15a** - 14 α -17 α -холестан-20R, **15b** - 14 α -17 α -холестан-20S, **15c** - 14 β -17 β -холестан-20R, **15d** - 14 β -17 β -холестан-20S

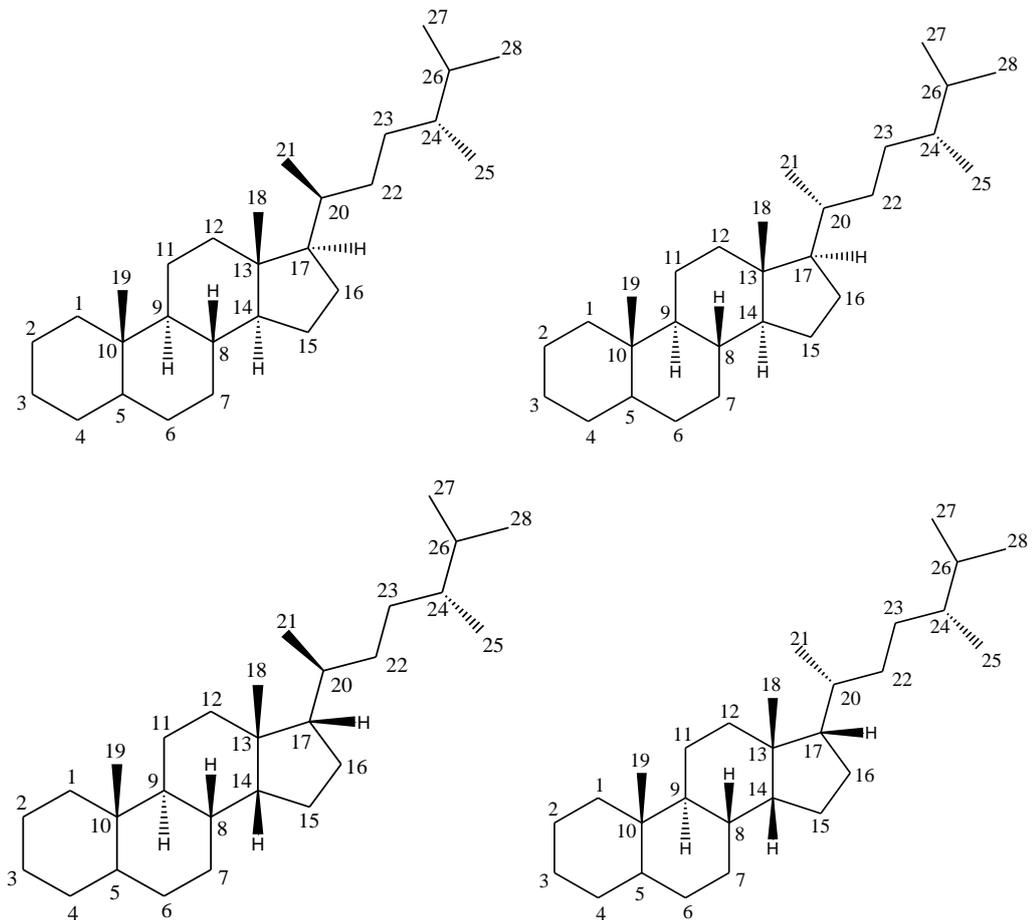


Рисунок 8.2 – Эргостаны: **16a** - 14 α -17 α -эргостан-20R, **16b** - 14 α -17 α -эргостан-20S, **16c** - 14 β -17 β -эргостан-20R, **16d** - 14 β -17 β -эргостан-20S

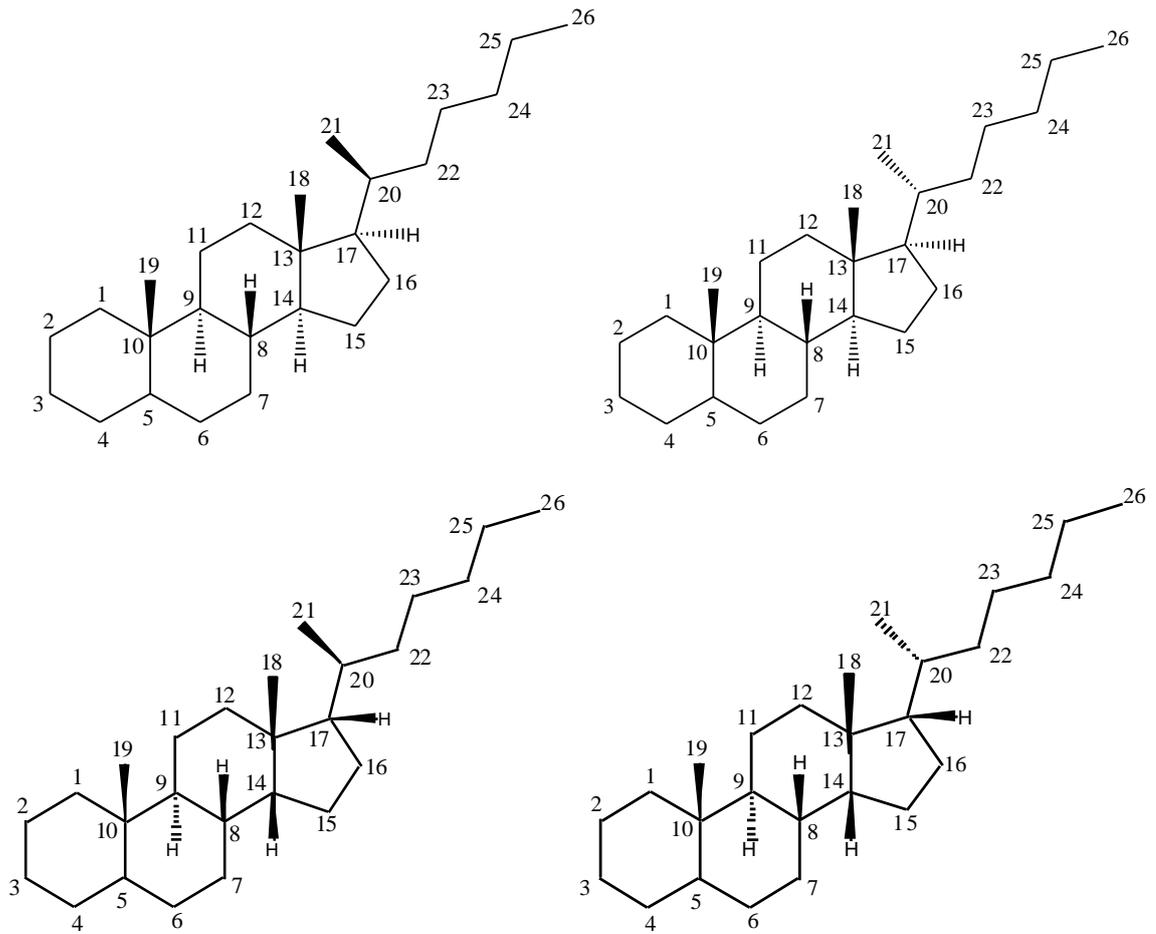


Рисунок 8.3 – Норхолестаны: **17a** - 14 α -17 α -норхолестан-20R, **17b** - 14 α -17 α -норхолестан-20S, **17c** - 14 β -17 β -норхолестан-20R, **17d** - 14 β -17 β -норхолестан-20S

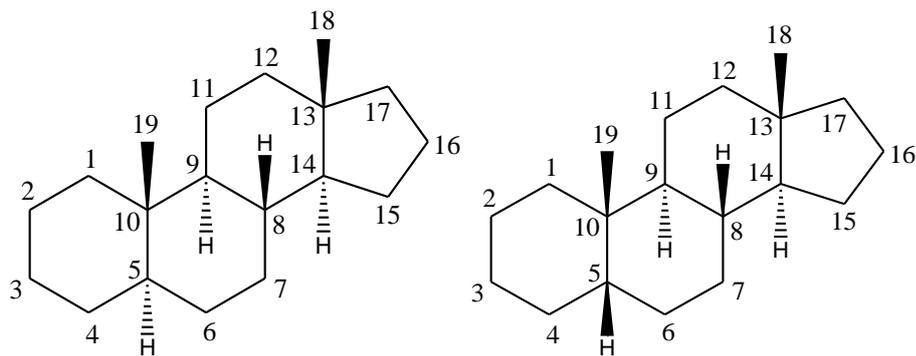


Рисунок 8.4 – Андростаны: **18a** - 5 α -андростан, **18b** - 5 β -андростан

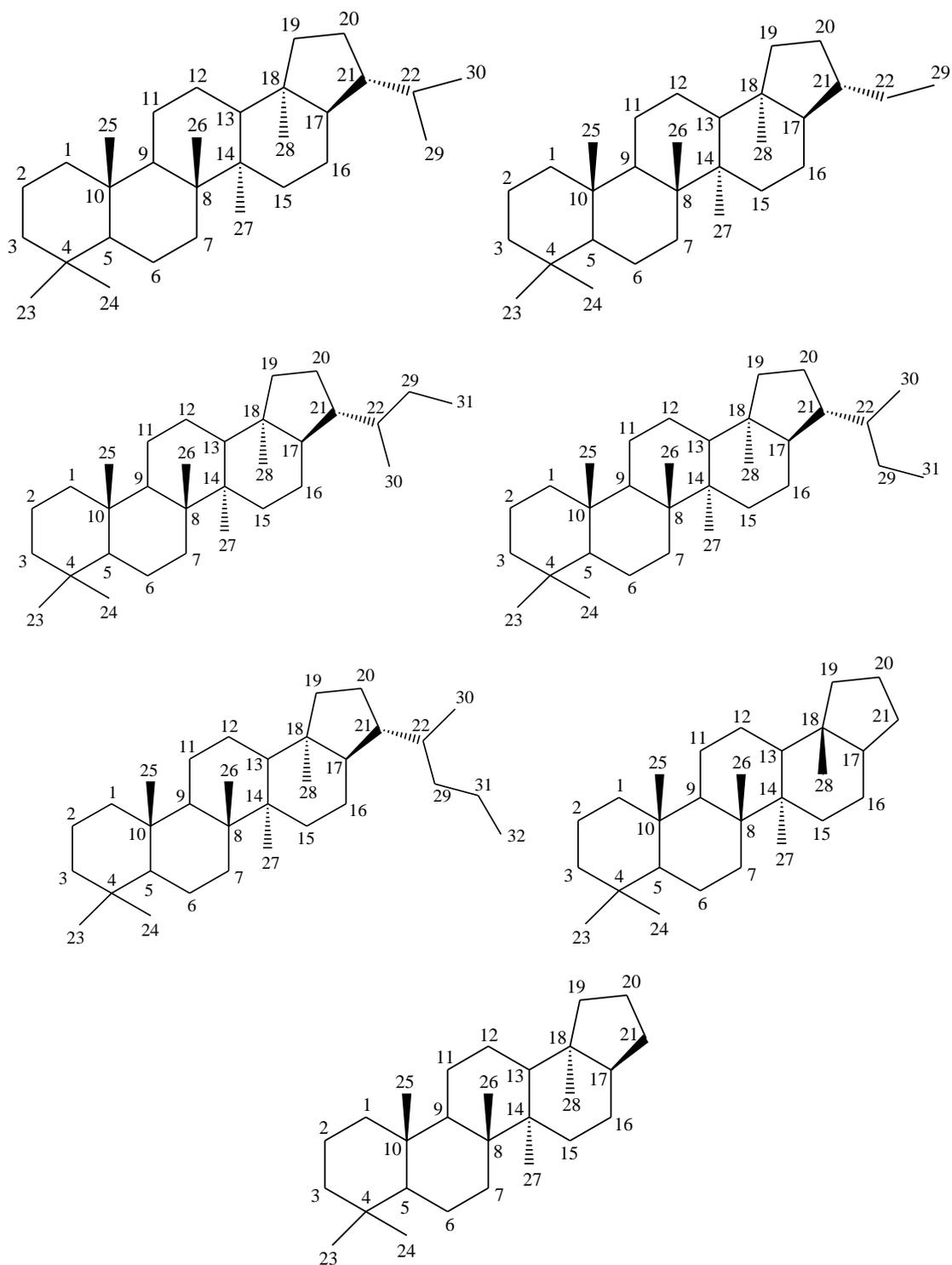


Рисунок 8.5 – Гопаны: **19a** - 17 α -21 β -гопан, **19b** - 17 α -21 β -30-норгопан, **19c** - 17 α -21 β -29-гомогопан-22S, **19d** - 17 α -21 β -29-гомогопан-22R, **19e** - 17 α -21 β -29-бисгомогопан-22S, **19f** - 18 α -22,29,30-трисноргопан, **19g** - 17 α -22,29,30-трисноргопан

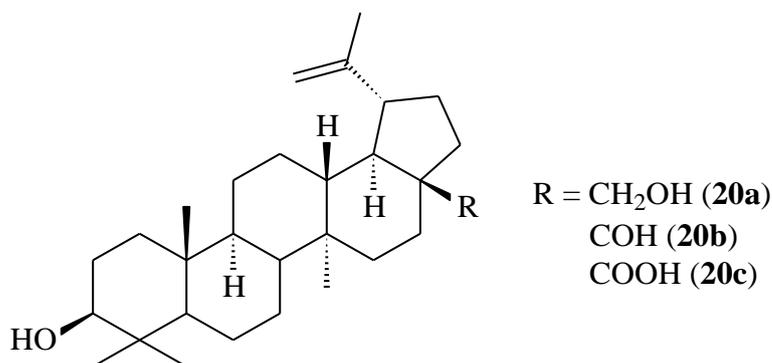


Рисунок 8.6 – Бетулин и бетулиновые производные: **20a** - бетулин, **20b** – бетулиновый альдегид, **20c** – бетулиновая кислота

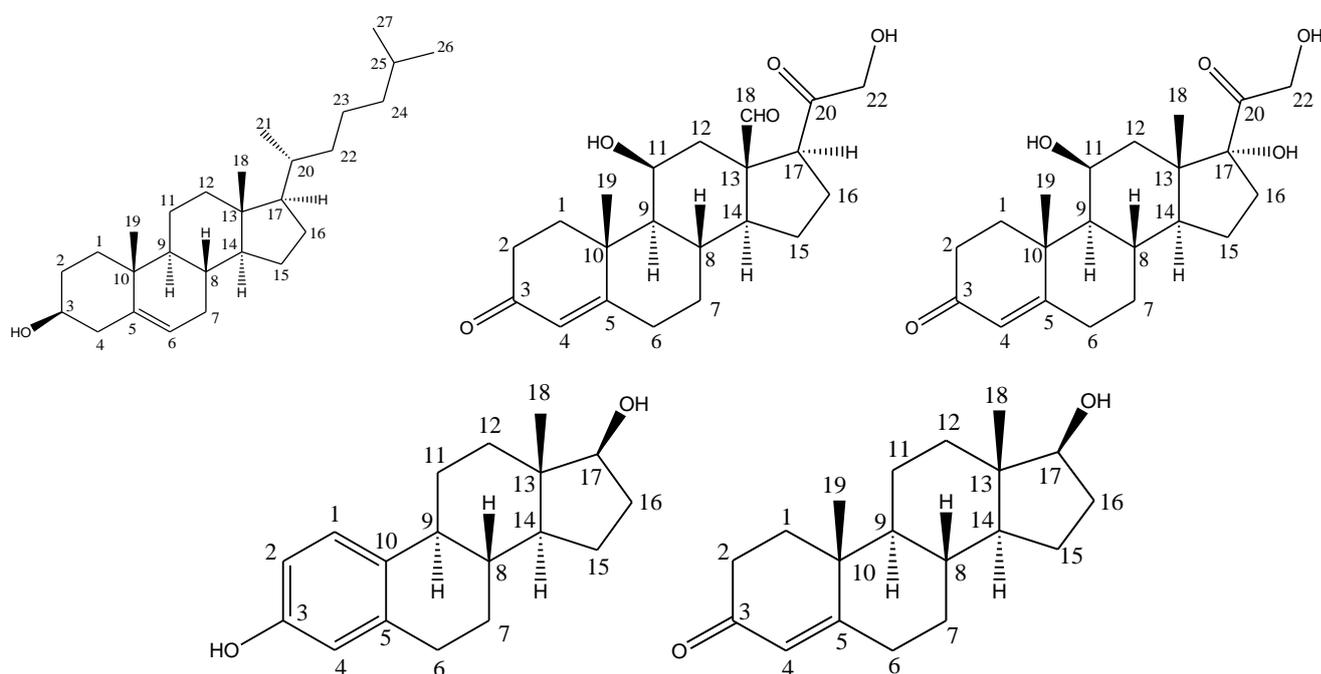


Рисунок 8.7 – Стероидные гормоны: **21a** – 10R,13R-10,13-диметил-17-(6-метилгептан-2-ил)-2,3,4,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидро-1H-циклопента[а]фенантрен-3-ол (холестерин), **21b** - 11 β , 21-дигидрокси-3,20-диоксопрегн-4-ен-18-ал (альдостерон), **21c** – 4-прегнен-11 β ,17 α ,21-триол-3,20-дион (кортизол), **21d** - 17 β -эстра-1,3,5(10)-триен-3,17-диол (эстрадиол), **21e** – 8R,9S,10R,13S,14S,17S-17-гидрокси-10,13-диметил-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидроциклопента[а]фенантрен-3-он (тестостерон)

8.4 Геометрические характеристики биомаркеров нафталанской нефти

При сравнении геометрических параметров исследуемых молекул друг с другом наилучшая сходимость результатов наблюдалась для метода B3LYP/6-31+G(d,p). Полученные расчетные данные соединений **15(a-d)**, **16(a-d)**, **17(a-d)**, **18(a-b)**, **19(a-g)** представлены в Таблицах 8.1 - 8.6.

Таблица 8.1 – Основные геометрические характеристики соединений **15(a-d)**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p)

Обозначения параметров молекул	15a	15b	15c	15d
1	2	3	4	5
r (C ₁ -C ₂), Å	1,539	1,538	1,538	1,538
r (C ₂ -C ₃)	1,535	1,534	1,535	1,534
r (C ₃ -C ₄)	1,535	1,535	1,535	1,535
r (C ₄ -C ₅)	1,538	1,538	1,539	1,539
r (C ₅ -C ₆)	1,525	1,534	1,534	1,534
r (C ₆ -C ₇)	1,532	1,533	1,532	1,532
r (C ₇ -C ₈)	1,538	1,539	1,539	1,539
r (C ₈ -C ₉)	1,557	1,556	1,551	1,551
r (C ₉ -C ₁₀)	1,579	1,547	1,571	1,571
r (C ₁₀ -C ₁₉)	1,547	1,547	1,548	1,548
r (C ₁₀ -C ₁)	1,555	1,554	1,555	1,554
r (C ₉ -C ₁₁)	1,545	1,545	1,542	1,542
r (C ₁₁ -C ₁₂)	1,644	1,543	1,537	1,538
r (C ₁₂ -C ₁₃)	1,543	1,549	1,549	1,548
r (C ₁₃ -C ₁₈)	1,545	1,546	1,538	1,538
r (C ₁₃ -C ₁₄)	1,557	1,558	1,558	1,558
r (C ₁₄ -C ₁₅)	1,537	1,535	1,555	1,555
r (C ₁₅ -C ₁₆)	1,553	1,552	1,553	1,553
r (C ₁₆ -C ₁₇)	1,563	1,567	1,548	1,548
r (C ₁₃ -C ₁₇)	1,569	1,570	1,564	1,564
r (C ₁₇ -C ₂₀)	1,551	1,551	1,556	1,556
r (C ₂₀ -C ₂₁)	1,538	1,542	1,541	1,542
r (C ₂₀ -C ₂₂)	1,561	1,544	1,549	1,547
r (C ₂₂ -C ₂₃)	1,537	1,537	1,536	1,537
r (C ₂₃ -C ₂₄)	1,535	1,536	1,535	1,535
r (C ₂₄ -C ₂₅)	1,542	1,542	1,542	1,542
r (C ₂₅ -C ₂₆)	1,536	1,536	1,537	1,537
r (C ₂₅ -C ₂₇)	1,536	1,537	1,537	1,537

1	2	3	4	5
$\angle C_1C_{10}C_9$	110,25	110,08	109,86	109,85
$\angle C_4C_5C_6$	112,64	112,88	112,72	112,78
$\angle C_{10}C_9C_{11}$	114,60	114,51	114,37	114,49
$\angle C_{12}C_{13}C_{17}$	116,97	116,62	113,14	113,69
$\angle C_7C_8C_{14}$	111,71	111,75	111,20	111,18
$\angle C_8C_{14}C_{15}$	18,97	119,21	116,30	116,23
$\angle C_{13}C_{17}C_{20}$	120,61	120,34	118,67	119,18
$\angle C_{16}C_{17}C_{20}$	112,60	111,95	116,87	116,90
$\angle C_1C_{10}C_9C_{19}$	120,85	120,81	120,62	120,58
$\angle C_1C_{10}C_9C_5$	-116,51	-116,57	-116,63	-116,64
$\angle C_4C_5C_6C_{10}$	-129,3?	-129,45	-129,27	-129,33
$\angle C_9C_8C_{14}C_7$	-123,21	-123,09	-127,46	-112,88
$\angle C_{10}C_9C_8C_{11}$	-130,31	-130,32	-128,51	-128,66
$\angle C_{12}C_{13}C_{17}C_{18}$	127,10	127,12	124,91	125,16
$\angle C_{12}C_{13}C_{17}C_{14}$	-114,10	-114,21	-116,48	-116,43
$\angle C_8C_{14}C_{15}C_{13}$	-129,94	-129,89	128,30	128,33
$\angle C_{13}C_{17}C_{16}C_{20}$	-131,40	-130,95	133,19	134,13
$\angle C_{17}C_{20}C_{22}C_{21}$	125,89	-124,07	128,07	124,99

Таблица 8.2 – Основные геометрические характеристики соединений **16(a-d)**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p)

Обозначения параметров молекул	16a	16b	16c	16d
1	2	3	4	5
$r(C_1-C_2)$, Å	1,539	1,538	1,538	1,538
$r(C_2-C_3)$	1,534	1,534	1,535	1,534
$r(C_3-C_4)$	1,535	1,535	1,535	1,535
$r(C_4-C_5)$	1,538	1,538	1,538	1,539
$r(C_5-C_6)$	1,535	1,535	1,534	1,534
$r(C_6-C_7)$	1,532	1,534	1,532	1,532
$r(C_7-C_8)$	1,539	1,540	1,539	1,539
$r(C_8-C_9)$	1,557	1,556	1,551	1,551
$r(C_9-C_{10})$	1,569	1,569	1,571	1,571
$r(C_{10}-C_{19})$	1,547	1,547	1,548	1,548
$r(C_{10}-C_1)$	1,555	1,554	1,554	1,538
$r(C_9-C_{11})$	1,545	1,544	1,542	1,542
$r(C_{11}-C_{12})$	1,544	1,543	1,536	1,536
$r(C_{12}-C_{13})$	1,543	1,543	1,548	1,548
$r(C_{13}-C_{18})$	1,545	1,546	1,538	1,538
$r(C_{13}-C_{14})$	1,557	1,558	1,558	1,558
$r(C_{14}-C_{15})$	1,537	1,536	1,555	1,555

Продолжение таблицы 8.2

1	2	3	4	5
r (C ₁₅ –C ₁₆)	1,554	1,552	1,553	1,554
r (C ₁₆ –C ₁₇)	1,563	1,566	1,547	1,548
r (C ₁₃ –C ₁₇)	1,569	1,569	1,565	1,564
r (C ₁₇ –C ₂₀)	1,551	1,551	1,555	1,555
r (C ₂₀ –C ₂₁)	1,539	1,542	1,541	1,542
r (C ₂₀ –C ₂₂)	1,561	1,544	1,550	1,549
r (C ₂₂ –C ₂₃)	1,538	1,539	1,537	1,538
r (C ₂₃ –C ₂₄)	1,544	1,545	1,544	1,548
r (C ₂₄ –C ₂₅)	1,539	1,539	1,539	1,539
r (C ₂₄ –C ₂₆)	1,556	1,556	1,557	1,557
r (C ₂₆ –C ₂₇)	1,538	1,537	1,538	1,539
r (C ₂₆ –C ₂₈)	1,538	1,538	1,538	1,539
∠C ₁ C ₁₀ C ₉	110,24	110,07	109,77	109,75
∠C ₄ C ₅ C ₆	112,64	112,86	112,80	112,81
∠C ₁₀ C ₉ C ₁₁	114,60	114,56	114,37	114,33
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇	116,89	116,84	113,19	113,51
∠C ₇ C ₈ C ₁₄	111,63	111,70	111,21	111,31
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅	119,11	119,16	116,36	116,29
∠C ₁₃ C ₁₇ C ₂₀	120,57	120,50	118,78	102,27
∠C ₁₆ C ₁₇ C ₂₀	112,70	112,16	116,87	116,89
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₁₉	120,88	120,85	120,65	120,54
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₅	-116,46	-116,57	-116,59	-116,57
∠C ₄ C ₅ C ₆ C ₁₀	-129,37	-129,35	-129,31	-129,34
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₇	-123,21	-123,03	-127,47	-127,38
∠C ₁₀ C ₉ C ₈ C ₁₁	-130,31	-130,39	-128,57	-128,48
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇ C ₁₈	127,05	127,07	124,96	125,07
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇ C ₁₄	-114,22	-114,21	-116,47	-116,45
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₃	-129,28	-130,05	128,26	128,19
∠C ₁₃ C ₁₇ C ₁₆ C ₂₀	-131,44	-131,16	133,36	133,74
∠C ₁₇ C ₂₀ C ₂₂ C ₂₁	125,73	-123,81	128,27	-125,40

Таблица 8.3 – Основные геометрические характеристики **17(a-d)**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p)

Обозначения параметров молекул	17a	17b	17c	17d
1	2	3	4	5
r (C ₁ –C ₂) , Å	1,539	1,539	1,538	1,538
r (C ₂ –C ₃)	1,535	1,534	1,534	1,535
r (C ₃ –C ₄)	1,535	1,535	1,535	1,535
r (C ₄ –C ₅)	1,538	1,538	1,538	1,539
r (C ₅ –C ₆)	1,535	1,534	1,534	1,535

Продолжение таблицы 8.3

1	2	3	4	5
r (C ₆ –C ₇)	1,533	1,533	1,532	1,533
r (C ₇ –C ₈)	1,539	1,539	1,540	1,539
r (C ₈ –C ₉)	1,557	1,557	1,551	1,551
r (C ₉ –C ₁₀)	1,569	1,570	1,571	1,571
r (C ₁₀ –C ₁₉)	1,547	1,547	1,548	1,548
r (C ₁₀ –C ₁)	1,555	1,554	1,554	1,554
r (C ₉ –C ₁₁)	1,545	1,545	1,542	1,542
r (C ₁₁ –C ₁₂)	1,544	1,543	1,536	1,537
r (C ₁₂ –C ₁₃)	1,543	1,557	1,548	1,548
r (C ₁₃ –C ₁₈)	1,545	1,546	1,538	1,538
r (C ₁₃ –C ₁₄)	1,557	1,558	1,558	1,558
r (C ₁₄ –C ₁₅)	1,537	1,535	1,555	1,555
r (C ₁₅ –C ₁₆)	1,554	1,552	1,553	1,554
r (C ₁₆ –C ₁₇)	1,563	1,567	1,548	1,548
r (C ₁₃ –C ₁₇)	1,568	1,569	1,564	1,564
r (C ₁₇ –C ₂₀)	1,550	1,551	1,556	1,555
r (C ₂₀ –C ₂₁)	1,539	1,542	1,540	1,542
r (C ₂₀ –C ₂₂)	1,561	1,549	1,549	1,547
r (C ₂₂ –C ₂₃)	1,536	1,537	1,535	1,537
r (C ₂₃ –C ₂₄)	1,534	1,534	1,534	1,535
r (C ₂₄ –C ₂₅)	1,533	1,533	1,534	1,538
r (C ₂₅ –C ₂₆)	1,532	1,532	1,532	1,534
∠C ₁ C ₁₀ C ₉	110,22	110,09	109,82	109,79
∠C ₄ C ₅ C ₆	112,67	112,87	112,74	112,81
∠C ₁₀ C ₉ C ₁₁	114,59	114,46	114,36	114,33
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇	116,83	116,54	113,06	113,56
∠C ₇ C ₈ C ₁₄	111,71	111,82	111,23	111,31
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅	119,08	119,26	116,31	116,36
∠C ₁₃ C ₁₇ C ₂₀	120,48	120,31	118,58	118,91
∠C ₁₆ C ₁₇ C ₂₀	112,59	111,91	116,82	116,93
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₁₉	120,83	120,80	120,68	120,57
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₅	-116,51	-116,52	-116,62	-116,59
∠C ₄ C ₅ C ₆ C ₁₀	-129,34	-129,43	-129,27	-129,33
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₇	-123,20	-123,19	-127,40	-127,27
∠C ₁₀ C ₉ C ₈ C ₁₁	-130,30	-130,24	-128,62	-128,53
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇ C ₁₈	127,08	127,19	124,80	125,14
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇ C ₁₄	-114,11	-114,17	-116,51	-116,40
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₃	-129,99	-129,76	128,23	128,24
∠C ₁₃ C ₁₇ C ₁₆ C ₂₀	-131,29	-130,92	133,10	133,80
∠C ₁₇ C ₂₀ C ₂₂ C ₂₁	126,09	-124,13	128,15	-125,26

Таблица 8.4 – Основные геометрические характеристики **18(a-b)**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p)

Обозначения параметров молекул	18a	18b
r (C ₁ -C ₂) , Å	1,538	1,533
r (C ₂ -C ₃)	1,534	1,544
r (C ₃ -C ₄)	1,535	1,548
r (C ₄ -C ₅)	1,538	1,541
r (C ₅ -C ₆)	1,535	1,540
r (C ₆ -C ₇)	1,532	1,530
r (C ₇ -C ₈)	1,538	1,537
r (C ₈ -C ₉)	1,560	1,556
r (C ₉ -C ₁₀)	1,570	1,570
r (C ₁₀ -C ₁₉)	1,547	1,545
r (C ₁₀ -C ₁)	1,555	1,568
r (C ₉ -C ₁₁)	1,548	1,549
r (C ₁₁ -C ₁₂)	1,543	1,542
r (C ₁₂ -C ₁₃)	1,536	1,536
r (C ₁₃ -C ₁₈)	1,546	1,546
r (C ₁₃ -C ₁₄)	1,551	1,552
r (C ₁₄ -C ₁₅)	1,540	1,540
r (C ₁₅ -C ₁₆)	1,561	1,561
r (C ₁₆ -C ₁₇)	1,558	1,559
r (C ₁₃ -C ₁₇)	1,545	1,545
∠C ₁ C ₁₀ C ₉	110,20	108,63
∠C ₄ C ₅ C ₆	112,66	113,51
∠C ₁₀ C ₉ C ₁₁	114,27	113,21
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇	115,97	115,90
∠C ₇ C ₈ C ₁₄	111,90	112,06
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅	120,04	120,17
∠C ₁₃ C ₁₇ C ₁₆	104,79	104,79
∠C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅	106,15	106,12
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₁₉	120,82	120,02
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₅	-116,51	-119,19
∠C ₄ C ₅ C ₆ C ₁₀	-129,36	127,66
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₁₅	-177,65	-178,03
∠C ₁₀ C ₉ C ₈ C ₁₁	-130,40	-130,43
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇ C ₁₈	124,87	124,89
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇ C ₁₄	-116,01	-116,04
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₃	-128,98	-129,50
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₇	-123,20	-121,97

Таблица 8.5 – Основные геометрические характеристики **19(a-d)**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p)

Обозначения параметров молекул	19a	19b	19c	19d
1	2	3	4	5
r (C ₁ -C ₂), Å	1,535	1,535	1,535	1,535
r (C ₂ -C ₃)	1,530	1,530	1,530	1,530
r (C ₃ -C ₄)	1,550	1,550	1,550	1,549
r (C ₄ -C ₅)	1,571	1,570	1,570	1,570
r (C ₄ -C ₂₃)	1,545	1,544	1,544	1,545
r (C ₄ -C ₂₄)	1,547	1,547	1,547	1,547
r (C ₅ -C ₆)	1,537	1,537	1,537	1,537
r (C ₆ -C ₇)	1,536	1,536	1,536	1,536
r (C ₇ -C ₈)	1,553	1,554	1,554	1,553
r (C ₈ -C ₉)	1,576	1,577	1,576	1,577
r (C ₈ -C ₂₆)	1,555	1,555	1,555	1,555
r (C ₈ -C ₁₄)	1,618	1,618	1,618	1,617
r (C ₉ -C ₁₀)	1,585	1,586	1,585	1,585
r (C ₁₀ -C ₁)	1,556	1,556	1,556	1,556
r (C ₁₀ -C ₂₅)	1,551	1,551	1,551	1,550
r (C ₉ -C ₁₁)	1,546	1,546	1,546	1,546
r (C ₁₁ -C ₁₂)	1,540	1,539	1,540	1,540
r (C ₁₂ -C ₁₃)	1,539	1,538	1,539	1,539
r (C ₁₃ -C ₁₈)	1,561	1,560	1,560	1,560
r (C ₁₃ -C ₁₄)	1,574	1,578	1,575	1,575
r (C ₁₄ -C ₁₅)	1,559	1,562	1,558	1,559
r (C ₁₄ -C ₂₇)	1,557	1,557	1,558	1,555
r (C ₁₅ -C ₁₆)	1,545	1,545	1,545	1,545
r (C ₁₆ -C ₁₇)	1,529	1,525	1,530	1,529
r (C ₁₇ -C ₁₈)	1,554	1,551	-	1,554
r (C ₁₇ -C ₂₁)	1,567	1,554	1,570	1,569
r (C ₁₈ -C ₁₉)	1,549	1,552	1,549	1,549
r (C ₁₉ -C ₂₀)	1,548	1,554	1,547	1,548
r (C ₂₀ -C ₂₁)	1,571	1,567	1,571	1,571
r (C ₂₁ -C ₂₂)	1,555	1,599	1,555	1,556
r (C ₂₂ -C ₂₉)	1,539	1,534	1,551	1,553
r (C ₂₂ -C ₃₀)	1,542	-	1,544	1,542
r (C ₂₉ -C ₃₁)	-	-	1,535	1,535
∠C ₁ C ₁₀ C ₉	108,06	108,16	108,12	108,16
∠C ₄ C ₅ C ₆	114,72	114,65	114,65	114,66
∠C ₁₀ C ₉ C ₁₁	113,97	113,87	113,98	114,04
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₈	114,41	114,70	114,49	114,43
∠C ₇ C ₈ C ₁₄	110,65	110,71	110,64	110,60
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅	110,84	110,66	110,79	110,81

1	2	3	4	5
$\angle C_{13}C_{18}C_{17}$	107,89	106,97	107,81	107,90
$\angle C_{17}C_{16}C_{15}$	109,34	108,82	109,29	109,27
$\angle C_{19}C_{18}C_{17}$	99,37	99,30	99,42	99,34
$\angle C_{18}C_{17}C_{21}$	107,16	107,07	107,20	107,17
$\angle C_{20}C_{21}C_{17}$	101,99	102,89	102,15	101,98
$\angle C_1C_{10}C_9C_{25}$	118,79	118,80	118,80	118,75
$\angle C_1C_{10}C_9C_5$	-115,61	-115,65	-115,61	-115,62
$\angle C_4C_5C_6C_{10}$	-135,41	-135,29	-135,35	-135,50
$\angle C_9C_8C_{14}C_{15}$	-175,50	-175,41	-175,69	-175,56
$\angle C_{10}C_9C_8C_{11}$	-132,68	-132,58	-132,70	-132,80
$\angle C_{12}C_{13}C_{18}C_{14}$	-130,98	-130,91	-130,95	-131,01
$\angle C_8C_{14}C_{15}C_{13}$	-118,37	-118,62	-118,47	-118,38
$\angle C_9C_8C_{14}C_{26}$	122,12	122,12	122,17	122,18
$\angle C_9C_8C_{14}C_7$	-120,31	-120,25	-120,27	-120,31
$\angle C_8C_{14}C_{15}C_{13}$	-118,37	-118,62	-118,47	-118,38
$\angle C_8C_{14}C_{15}C_{27}$	120,53	120,25	120,42	120,47
$\angle C_{13}C_{18}C_{17}C_{28}$	127,46	127,06	127,34	127,41
$\angle C_{13}C_{18}C_{19}C_{17}$	114,11	113,41	114,10	114,12
$\angle C_{20}C_{21}C_{17}C_{22}$	125,82	125,80	125,74	126,09

Таблица 8.6 – Основные геометрические характеристики **19(e-g)**, рассчитанные методом V3LYP/6-311+G(d,p) (продолжение)

Обозначения параметров молекул	19e	19f	19g
1	2	3	4
$r(C_1-C_2)$, Å	1,535	1,535	1,535
$r(C_2-C_3)$	1,530	1,530	1,530
$r(C_3-C_4)$	1,550	1,550	1,550
$r(C_4-C_5)$	1,570	1,570	1,570
$r(C_4-C_{23})$	1,544	1,544	1,544
$r(C_4-C_{24})$	1,547	1,547	1,547
$r(C_5-C_6)$	1,537	1,537	1,537
$r(C_6-C_7)$	1,536	1,536	1,536
$r(C_7-C_8)$	1,554	1,554	1,554
$r(C_8-C_9)$	1,576	1,576	1,577
$r(C_8-C_{26})$	1,555	1,555	1,556
$r(C_8-C_{14})$	1,617	1,617	1,618
$r(C_9-C_{10})$	1,585	1,585	1,585
$r(C_{10}-C_1)$	1,556	1,556	1,556
$r(C_{10}-C_{25})$	1,551	1,551	1,551

Продолжение таблицы 8.6

1	2	3	4
r (C ₉ -C ₁₁)	1,546	1,546	1,546
r (C ₁₁ -C ₁₂)	1,540	1,540	1,539
r (C ₁₂ -C ₁₃)	1,539	1,539	1,538
r (C ₁₃ -C ₁₈)	1,560	1,560	1,557
r (C ₁₃ -C ₁₄)	1,575	1,575	1,578
r (C ₁₄ -C ₁₅)	1,558	1,558	1,563
r (C ₁₄ -C ₂₇)	1,558	1,558	1,558
r (C ₁₅ -C ₁₆)	1,545	1,545	1,545
r (C ₁₆ -C ₁₇)	1,530	1,530	1,523
r (C ₁₇ -C ₁₈)	1,547	1,547	1,551
r (C ₁₇ -C ₂₁)	1,571	1,571	1,534
r (C ₁₈ -C ₁₉)	1,549	1,549	1,553
r (C ₁₉ -C ₂₀)	1,546	1,546	1,561
r (C ₂₀ -C ₂₁)	1,571	1,571	1,560
r (C ₂₁ -C ₂₂)	1,555	-	-
r (C ₂₂ -C ₂₉)	1,556	-	-
r (C ₂₂ -C ₃₀)	1,545	-	-
r (C ₂₉ -C ₃₁)	1,543	-	-
r (C ₃₁ -C ₃₂)	1,535	-	-
∠C ₁ C ₁₀ C ₉	108,08	108,04	108,18
∠C ₄ C ₅ C ₆	114,68	114,68	114,63
∠C ₁₀ C ₉ C ₁₁	114,04	114,07	113,88
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₈	114,52	114,59	114,64
∠C ₇ C ₈ C ₁₄	110,59	110,59	110,63
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅	110,78	110,76	110,76
∠C ₁₃ C ₁₈ C ₁₇	107,86	107,86	107,60
∠C ₁₇ C ₁₆ C ₁₅	109,31	109,31	109,05
∠C ₁₉ C ₁₈ C ₁₇	99,45	99,49	99,69
∠C ₁₈ C ₁₇ C ₂₁	107,05	107,05	104,57
∠C ₂₀ C ₂₁ C ₁₇	102,23	102,21	103,46
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₂₅	118,75	118,73	118,77
∠C ₁ C ₁₀ C ₉ C ₅	-115,65	-115,69	-115,69
∠C ₄ C ₅ C ₆ C ₁₀	-135,35	-135,35	-135,30
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₁₅	-175,83	-175,83	-175,34
∠C ₁₀ C ₉ C ₈ C ₁₁	-132,78	-132,78	-132,58
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₈ C ₁₄	-130,98	-130,94	-130,96
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₃	-118,49	-118,46	-118,50
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₂₆	-122,16	-122,16	122,18
∠C ₉ C ₈ C ₁₄ C ₇	-120,32	-120,31	-120,23
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅ C ₁₃	-118,49	-118,49	-118,50
∠C ₈ C ₁₄ C ₁₅ C ₂₇	120,37	120,34	120,28

Продолжение таблицы 8.6

1	2	3	4
$\angle C_{13}C_{18}C_{17}C_{28}$	127,24	127,23	127,31
$\angle C_{13}C_{18}C_{19}C_{17}$	114,25	114,22	114,42
$\angle C_{20}C_{21}C_{17}C_{22}$	126,31	-	-

Соединения, содержащиеся в нафталанской нефти, имеют четырехъядерную циклопентанопергидрофенантроновую систему и характеризуются трехмерной пространственной конфигурацией. Строение и положение примыкающих к основному циклу боковых групп и атомов, положение двойных связей в молекуле, пространственная конфигурация и др. оказывают определенное влияние на биологическую активность этих соединений [399-401].

Геометрия биомаркеров нафталанской нефти характеризуется конформацией колец – C_5 – полукресло, C_6 – кресло, местоположением функциональных групп, радикалов атомов водорода и поэтому достаточно устойчива.

К кольцевой системе холестанов **15a-15d** присоединены ангулярные («угловые») метильные группы при атомах C_{10} и C_{13} и боковая цепочка при C_{17} , состоящая из восьми углеродных атомов. Боковая цепь и две ангулярные метильные группы располагаются выше плоскости в молекулах холестанов, и им приписывается β -ориентация. Водородный атом при C_8 также имеют β -ориентацию. Водородные атомы при C_9 и C_{14} α -ориентированы. В циклогексановых кольцах атомы водорода, присоединенные к соседним углеродным атомам, удалены друг от друга на расстоянии 2.46-2.48 Å, что говорит о стабильном положении циклогексановых колец в конформации кресла.

Как видно, из рассчитанных значений торсионных углов холестанов **15a-15d** и гопанов **19a-19g**, сочленение циклов A/B, B/C и C/D находится в транс-конфигурации (118,37°-129,94°). Восемь атомов углерода образуют зигзагообразную цепь, атомы водорода отдельных звеньев максимально удалены друг от друга, метильная группа при атоме C_{20} удалена от ангулярной метильной группы при C_{13} и следует, что отталкивания между атомами водорода сведены к минимуму. Данная конформация является наиболее устойчивой (Рисунок 8.8).

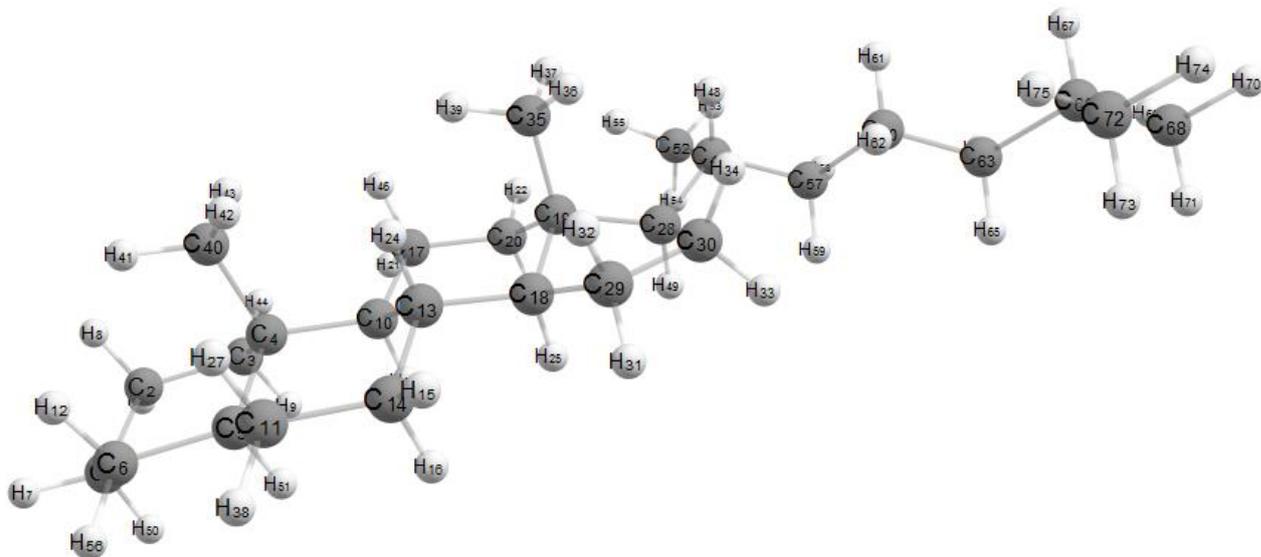


Рисунок 8.8 – Структура 14 α -17 α -холестана-20R

Исследуемые молекулы обладают транс-сочленением колец при 5,10-, 8,9-, и 13,14-положениях (в случае гопанов **19a-19g** также при 17,18-положении). Связи в молекулах, образующих кольца, незначительно искажены, а сами кольца не являются плоскими. Связи C₉-C₁₀ и C₈-C₁₄ (и C₁₃-C₁₈ в случае гопанов), соединяющие два цикла, обладает анти-конфигурацией. Показано, что пары углеродных атомов C₂ и C₃, C₁₀ и C₅, C₈ и C₇ находятся в одной плоскости, а атомы углерода C₁, C₉, C₁₄, C₁₃ и C₁₁ расположены в другой плоскости, параллельной первой и отстоящей от нее на расстоянии 0,84 Å. В гопанах (**19a-19g**) значения длин связей между углеродами в циклах остается неизменным, помимо кольца E, где на значения длин и энергий связей влияет радикальный фрагмент у атома C₂₁. В холестеранах значения длин связи искажаются в зависимости от расположения относительно плоскости атомов водородов при C₁₄ и C₁₇, а также влияние положения радикального фрагмента. К примеру, в случае α -положения атомов водородов при C₁₄ и C₁₇ значительно укорачивается связь C₁₄-C₁₅ до 1.535-1.537 Å и наблюдается значительное увеличение связи C₁₁-C₁₂ до 1.543-1.644.

Исследуемые структуры близки по структуре со стероидными гормонами и бетулином (бетулиновыми производными) (Рисунок 8.9), которые также относятся к тритерпенам лупанового ряда.

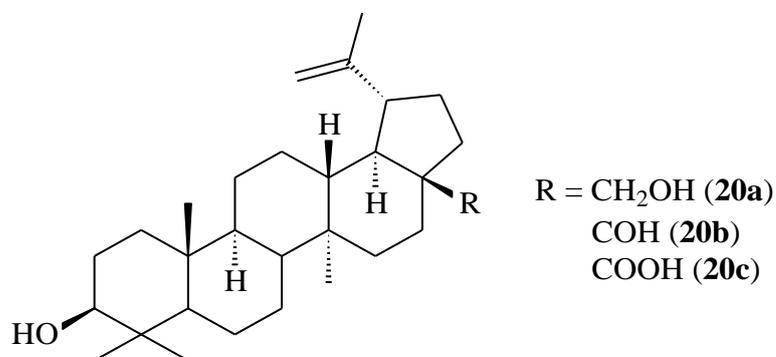


Рисунок 8.9 – Структура бетулина и его производных

Гопаны представляют собой пентациклические тритерпаны, содержащие 27-35 атомов углерода в нафтенах, состоящих из 4-х С₆-колец в виде кресла и 1-го С₅-кольца, называемого циклопентанопергидрохризен (Рисунок 8.10). Гомологи же гопановых УВ отличаются друг от друга только размером у боковой цепи на Е-кольце Alk-заместителя (С₁-С₁₈).

Расшифровка гопанов, унаследовавших в нефтях свои структуры первичного органического вещества имеет большое значение в геохимических реконструкциях формирования нефтематеринских отложений.

Они являются одними из основных соединений - биомаркеров - молекулы, синтезированные древними организмами и сохранившиеся в ископаемом органическом веществе, а также в генерированных им углеводородах структурные особенности биологических молекул исходного органического вещества.

Гопаноиды изменяют такие свойства клеточной мембраны, как вязкость и структура липидных микродоменов[en], изменяя проницаемость, жёсткость и другие характеристики мембран у бактерий, аналогично тому, как стерины (например, холестерин) изменяют свойства мембран эукариотов.

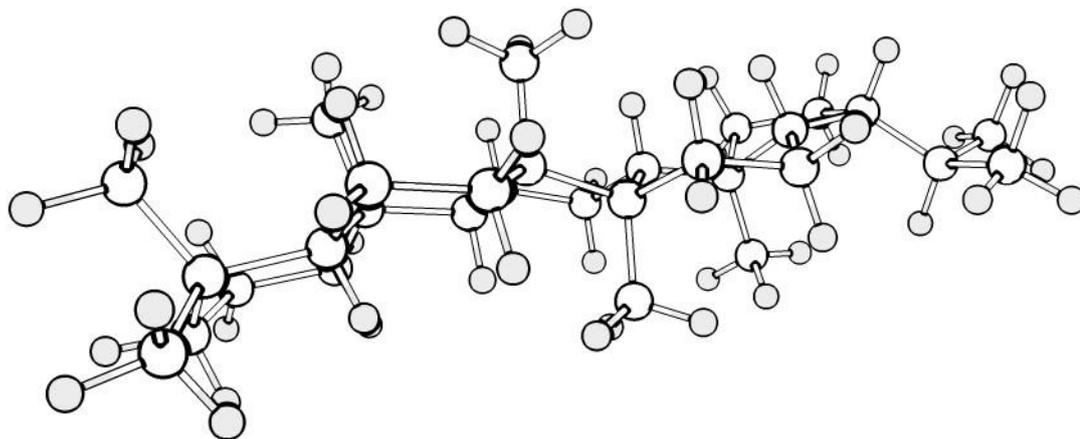


Рисунок 8.10 - Структура 17 α -21 β -гопана

В Таблицах 8.5-8.6 представлены рассчитанные геометрические характеристики класса гопанов, включающие в состав двадцать один атом углерода в алифатических циклах, шесть функциональных метильных заместителей в кольце, где четыре цикла – ангулярны. Установлено, что сочленение циклов A/B, B/C и C/D в *транс*-конфигурации, ввиду этого представлены два типа гопаноидов – это биологический (17 β H,21 β H) и нефтяной (17 α H,21 β H). Наиболее лабильной в стереохимическом аспекте является система сочленения циклов D/E и пространственная ориентация при C₂₁ радикала замещающего объекта [402].

У исследуемых гопаноидов биологическая конфигурация практически плоская, но наблюдается пloyчатость углерод-углеродных связей в алициклических циклах, приводящая к трехмерной структуре. Например, бактериогопантетрол ввиду со схожестью со стеролами содержанием неполярных и полярных концов имеет амфипатическую структуру. Неполярный конец практически не способен связываться с водой и с полярными растворителями, поэтому он является гидрофобным. Однако полярный конец легко растворим в полярных растворителях и гидрофилен [403-405]. При рассмотрении структуры липидов установлено, что в их клеточной мембране гидрофильные концы повернуты к водной среде, которая окружает цитоплазму внутри клетки или саму живую клетку, а концы, являющиеся гидрофобными, повернуты внутрь липидного слоя (в центр).

Основу гопаноидов представляет циклопентанопергидрохризеное строение. Он включает четыре сжатых алициклических C_6 -колец в форме кресла. Основу также составляют изопреновые структурные звенья (представлены во всех биологических маркерах), включающие 5 атомов углерода. Их называют регулярными соединениями, так как связь в гопаноидах между изопреновыми фрагментами располагается как «голова к хвосту». Друг от друга производные гопанов различаются длиной углеводородного радикала, который образуется на E-кольце в боковую цепь.

Сами наименования «гопан, гопаноид» применимы только к соединениям C_{30} . Гопаноиды, содержащие в составе 30 и более атомов углерода имеют название гомогопаны. Стандартные гомогопаны содержат разветвленную боковую цепь с центром у двадцать второго атома углерода, характеризующегося на масс-спектрометре двумя пиками у его гомологов (22-R,S). Например, соединения с C_{31} - C_{32} называются гомогопаном, бисгомогопаном, соответственно, соединение с C_{27} называют трисноргопаном, а с C_{29} адиянтаном или норметилгопаном. Ассиметричные центры содержатся в гопаноидах с C_{27} - C_{30} у двадцать первого атома углерода и на всех алициклических швах (у пятого, восьмого, девятого, десятого, тринадцатого, четырнадцатого, семнадцатого, восемнадцатого атомов углеродов).

Ts и Tm называют гопаны строения C_{27} – 18 α H-22,29,30-триноргопан (образован с помощью термальных и диагенетических процессов), 17 α H-22,29,30-трисноргопан (образован биологически).

Исходя из стереохимического строения гопанов, самым устойчивым и стабильным центром считается правая часть молекулы, где располагаются у семнадцатого и двадцать второго атомов углеродов центры хиральности. Сами гопаноиды представлены тремя стереоизомерами: 17 β (H),21 β (H), 17 β (H),21 α (H), 17 α (H),21 β (H). Здесь сочетания аббревиатур $\beta\alpha$ принято называть моретанами (где значения показывают расположение относительно плоскости алициклических колец водородных атомов).

Сравнивая биологический гопан и геологический (нефтяной), то установлено, что в первом сочетании алициклических колец А/В, В/С, С/Д находится в состоянии *транс*-, а во втором ввиду неустойчивости данного вида сочленения D/E – *цис*-. Так как *транс*-форма D/E не обладает термической устойчивостью и происходит заслонение углерод-углеродных связей у C₁₆-C₁₇ и C₂₁-C₂₂ в структурах биогопанов ββ, то они встречаются в нефтях гораздо реже. Ввиду того, что образование гопаноидов в нефтях состава C₂₈ αβ связано с расщеплением двух углерод-углеродных связей, то такие гопаны чаще всего отсутствуют.

В гопанах, в состав которых входит тридцать один атом углерода и более, двадцать второй атом углерода автоматически становится хиральным. В этом случае структура может иметь две эимерные формы - R-, S-конфигурации данного центра хиральности. Но с увеличением атомов углерода в составе биологического гопана на один существует только один эимер – R-система. Сравнивая два эимера, стоит сказать, что более устойчивым является S-эимер. В нефтях и равновесной системе содержание двух видов эимерных систем 22R- и 22S-приравнивается к 1.2-1.4. Те эимеры, имеющие различие у двадцать второго атома углерода, схожи по химическим свойствам с такими же эимерами стеранов, имеющих различие в конфигурации в βα-диастеранах у двадцатого атома углерода.

В основе исследуемых углеводородов лежат структуры циклопентанопергидрохризена [406-410] (Рисунок 8.11).

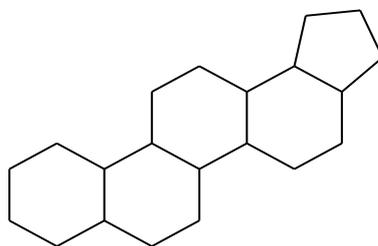


Рисунок 8.11 – Структура циклопентанопергидрохризена

В химии нефти особое место занимают углеводороды ряда гопана, присутствующие не только в виде гопана C₃₀H₅₂ в нефтях, но и в виде серии гомологов состава C₂₇-C₃₅.

8.5 Геометрические характеристики стероидных гормонов

Живой организм – очень сложная система. Он включает перечень стероидных гормонов, такие как: кортизол, тестостерон, эстрадиол, кальциферол, прогестерон, альдостерон. Перечисленные соединения имеют полициклическую стерановую (циклопентанпергидрофенантреновое) структуру липидного происхождения, включающую один насыщенный алициклический C_5 -цикл (D) и три насыщенных алициклических C_6 -кольца (A, B, C). Различия в строении стероидных гормонов имеются не только в циклах C и D. Также данные вещества могут содержать боковую короткую цепь, состоящую из двух атомов углеродов, и иметь оксогруппу у третьего углеродного атома в цикле A, которая находится в сопряжении с кратной углерод-углеродной связью между C_4 - C_5 . Стероидный гормон кальциферол построен, исходя из холестерина, но имеет отличие от стероидных гормонов позвоночных. Ввиду того, что в стероидном гормоне эстрадиоле имеется ароматическое кольцо A, то гидроксогруппа может проявлять химические свойства как у фенолов.

Характерная особенность многих природных стероидных гормонов - наличие сопряженной 4-ен-3-оной группировки (C_{21} - и C_{19} -стероиды), ароматического 3-гидроксицикла (C_{18} -стероиды) и сопряженной 7-ен-6-оной группировки (C_{27} -стероиды) (Рисунок 8.12).

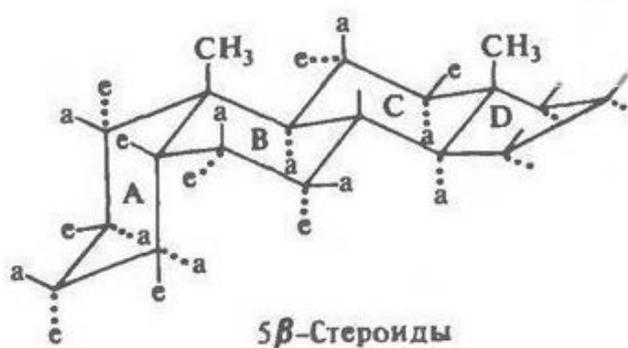


Рисунок 8.12 – Общая химическая структура 5 α - и 5 β -стероидов

Единым общим ядром по структурному строению и проявляемым функциям является циклопентанпергидрофенантеновое. Различие в проявляемых свойствах среди стероидных гормонов характеризуется наличием модификаций в соединениях. По свойствам все представленные стероиды достаточно плохо растворимы в воде, но хорошо растворимы в белковых растворах, маслах и органических растворителях. Из-за липофильности стероидных гормонов и растворимости в белковых растворителях они могут проходить через мембраны, а также поступать из крови в активные клетки и наоборот, т.е. секретироваться клетками стероидов.

Рассматривая стероидные гормоны по сравнению с аналоговыми соединениями циклического планарного строения, стоит отметить, что они

обладают биологической активностью ввиду наличия пространственной трехмерной конфигурации.

Геометрия молекулы стероида является стабильной за счет конформации циклов в форме кресел (C_6) и полукресел (C_5). Также рассматривая виды сочленения, стоит отметить, что сочленения В/С и С/Д находятся в *транс*-конформации, а сочленение А/В имеет как *цис*-, так и *транс*-конформацию. Геометрия молекулы еще зависит от наличия и взаимного расположения функциональных групп, радикалов, атомов водорода, которые находятся во взаимодействии со стерановым циклом (Таблица 8.7). Биологические гормоны – это функциональные производные D-ряда и они являются оптически активными веществами. Стероидные гормоны являются сложными соединениями, имеющими компактно упакованную структуру. Такие стероиды, как андростан (C_{19}), холестеран (C_{27}), прегнан (C_{21}), эстран (C_{18}), содержащие различное число атомов углерода в составе, являются их гипотетическими производными и относятся к классу стероидных гормонов.

Например, стероидные эстрогены проявляют антиоксидантное действие при физиологических концентрациях, в отличие подавляющего большинства антиоксидантов других классов веществ. Для проявления антиоксидантной активности в ряду стероидных эстрогенов важна свободная фенольная группа при C_3 , а отсутствие кислородсодержащего заместителя в кольце D и/или CH_3-C_{13} вызывает падение гормонального действия. Это объясняется цикличностью процессов, что приводит к регенерации стероида, вследствие чего возникают некоторые ограничения при поиске новых модифицированных эстрогенов с улучшенными биологическими свойствами. В зависимости от задачи, модификации должны либо приводить к резкому снижению гормонального действия, либо не влиять на него.

Исходя из данных, фенольная гидроксильная группа вносит большой вклад в связывание с ER. Отмечается и большой вклад гидрофобной составляющей в энергию образования лиганд-рецепторного комплекса.

Таблица 8.7 – Основные геометрические характеристики соединений **21(a-e)**, рассчитанные методом B3LYP/6-311+G(d,p)

Обозначения параметров молекул	21a	21b	21c	21d	21e
1	2	3	4	5	6
C ₁ –C ₂	1,535	1,535	1,534	1,398	1,535
C ₂ –C ₃	1,529	1,523	1,524	1,395	1,524
C ₃ –C ₄	1,529	1,471	1,471	1,399	1,470
C ₃ –OH	1,425	-	-	1,370	-
C ₃ –O	-	1,225	1,225	-	1,225
C ₄ –C ₅	1,516	1,350	1,350	1,393	1,350
C ₅ –C ₆	1,340	1,515	1,514	1,508	1,513
C ₆ –C ₇	1,502	1,535	1,535	1,549	1,535
C ₇ –C ₈	1,537	1,556	1,558	1,555	1,557
C ₈ –C ₉	1,551	1,559	1,558	1,563	1,559
C ₉ –C ₁₀	1,569	1,567	1,565	1,521	1,564
C ₁₀ –C ₁₉	1,552	1,554	1,555	-	1,554
C ₁ –C ₁₀	1,560	1,549	1,549	1,397	1,550
C ₉ –C ₁₁	1,545	1,543	1,542	1,541	1,544
C ₁₁ –C ₁₂	1,542	1,546	1,549	1,541	1,545
C ₁₂ –C ₁₃	1,543	1,534	1,537	1,537	1,537
C ₁₃ –C ₁₈	1,546	1,214	1,545	1,545	1,546
C ₁₃ –C ₁₄	1,555	1,553	1,556	1,551	1,554
C ₁₄ –C ₁₅	1,535	1,544	1,539	1,544	1,545
C ₁₅ –C ₁₆	1,553	1,559	1,559	1,558	1,559
C ₁₆ –C ₁₇	1,568	1,565	1,555	1,557	1,556
C ₁₃ –C ₁₇	1,569	1,557	1,589	1,543	1,543
C ₁₇ –C ₂₀	1,549	1,521	1,544	-	-
C ₁₇ –OH	-	-	1,427	-	1,423
C ₂₀ –C ₂₁	1,539	-	-	-	-
C ₂₀ –C ₂₂	1,549	1,526	1,536	-	-
C ₂₀ –O	-	1,215	1,224	-	-
C ₂₂ –C ₂₃	1,537	-	-	-	-
C ₂₂ –OH	-	1,407	1,414	-	-
C ₂₃ –C ₂₄	1,576	-	-	-	-
C ₂₄ –C ₂₅	1,546	-	-	-	-
C ₂₅ –C ₂₆	1,537	-	-	-	-
C ₂₅ –C ₂₇	1,537	-	-	-	-
∠C ₁ C ₁₀ C ₉	108,46	110,03	111,05	124,74	111,38
∠C ₄ C ₅ C ₆	120,38	120,43	120,63	122,24	120,54
∠C ₁₀ C ₉ C ₁₁	113,54	116,78	116,63	114,39	115,68
∠C ₁₂ C ₁₃ C ₁₇	116,60	109,69	114,91	115,35	115,48
∠C ₇ C ₈ C ₁₄	110,96	94,25	113,95	112,43	114,72

Продолжение таблицы 8.7

1	2	3	4	5	6
$\angle C_8C_{14}C_{15}$	118,96	121,06	121,31	120,22	120,82
$\angle C_{13}C_{17}C_{20}$	119,59	116,38	112,89	-	-
$\angle C_{16}C_{17}C_{20}$	112,61	114,75	117,58	-	-
$\angle C_1C_{10}C_9C_{19}$	120,67	122,62	122,81	-	122,13
$\angle C_1C_{10}C_9C_5$	-118,17	-117,93	-117,82	178,12	-118,26
$\angle C_4C_5C_6C_{10}$	-179,99	177,41	-153,25	178,49	177,02
$\angle C_{10}C_9C_8C_{11}$	-129,35	-133,47	-134,38	-127,75	-130,89
$\angle C_{12}C_{13}C_{17}C_{18}$	127,41	123,70	125,80	124,99	124,64
$\angle C_{12}C_{13}C_{17}C_{14}$	-114,12	-117,74	125,80	-115,83	-116,30
$\angle C_8C_{14}C_{15}C_{13}$	-130,46	-127,47	-127,54	-128,94	-127,29
$\angle C_{13}C_{17}C_{16}C_{20}$	-130,43	-128,17	-125,17	-	-
$\angle C_{17}C_{20}C_{22}C_{21}$	125,61	-	-	-	-

Для эффективного связывания эстрогенов с ядерными рецепторами важно наличие гидроксильных групп при C_3 и C_{17} . Первая из них необходима для реализации антиоксидантного действия.

Введение объемистого заместителя в положение 2 приводит к снижению гормональных свойств у модифицированного аналога при сохранении антиоксидантной активности.

Введение α -метильной группы в положение 7 стероидных эстрогенов с "природным" сочленением колец часто приводит к увеличению сродства к соответствующим ядерным рецепторам, даже если они принадлежат к соединениям 14 β -ряда. Введение двойной связи в положение 8(9) стероидных эстрогенов вызывает усиление антиоксидантной активности [411-412].

8.6 Расчет индексов реакционной способности исследуемых биомаркеров нафталанской нефти и выявление их биологической активности

Для определения физиологической, биологической активности исследуемых биомаркерных молекул нафталанской нефти провели биоскрининг соединений. Исследования (скрининг молекул) проводили с помощью компьютерной программы PASS [413]. Установлено, что, учитывая наличие активности в

диапазоне 0,4-0,6 и ее отсутствие при значении $<0,1$, представленные биомаркерные молекулы возможно проявляют высокие антиоксидантную, противовирусную, противоопухолевую, антимикробную, противозудную, противогрибковую виды активностей. Также по показателю LD_{50} показано, что биомаркерные соединения являются малотоксичными веществами.

Таблица 8.8 – Стереохимическая индикация исследуемых биомаркеров нафталанской нефти

№ п/п	Биомаркерные молекулы	СХ индикация	Количество атомов УВ
$m/z = 191,177$			
1	Холестан	$14\alpha, 17\alpha, 20R+20S$	27
2	Холестан	$14\beta, 17\beta, 20R+20S$	27
3	Эргостан	$14\alpha, 17\alpha, 20R+20S$	28
4	Эргостан	$14\beta, 17\beta, 20R+20S$	28
5	27-норхолестан	$14\alpha, 17\alpha, 20R+20S$	26
6	27-норхолестан	$14\beta, 17\beta, 20R+20S$	26
7	Андростан	5α	19
8	Андростан	5β	19
9	Гопан	$17\alpha, 21\beta$	30
10	30-норгопан	$17\alpha, 21\beta$	29
11	29-гомогопан	$17\alpha, 21\beta, 22R+22S$	31
12	29-бисгомогопан	$17\alpha, 21\beta, 22S$	32
13	22,29,30-трисноргопан (Tm)	α -Me	27
14	22,29,30-трисноргопан (Ts)	17α	27

*указана ориентация (H)

С помощью расчетной программы PASS, которая была разработана в ИБМХ РАМН (<http://www.pharmaexpert.ru/PASSOnline/>, г. Москва) осуществлен

виртуальный биологический скрининг в целях поиска путей практического применения исследуемых соединений (Таблица 8.8). Для всех биомаркеров нафталанской нефти проведено компьютерное прогнозирование. Определены виды биологической активности и их значения, предсказанные с вероятностью более 75%.

В Таблице 8.9 приведены энергетические характеристики исследованных структур в сравнении со значениями бетулина и его производных.

Таблица 8.9 – Рассчитанные индексы реакционной способности серии исследуемых биомаркеров нафталанской нефти в сравнении с производными бетулина

Соед.	IP, эВ	E _A , эВ	μ, эВ	η, эВ	S	χ	ω, эВ
15a	7,094	0,024	3,559	7,07	3,535	-3,559	0,896
15b	7,102	0,046	3,574	7,056	3,528	-3,574	0,905
15c	7,151	0,06	3,6055	7,091	3,5455	-3,6055	0,917
15d	7,151	0,063	3,607	7,088	3,544	-3,607	0,918
16a	7,091	0,06	3,5755	7,031	3,5155	-3,5755	0,909
16b	7,102	0,082	3,592	7,02	3,51	-3,592	0,919
16c	7,148	0,087	3,6175	7,061	3,5305	-3,6175	0,927
16d	7,148	0,063	3,6055	7,085	3,5425	-3,6055	0,917
17a	7,094	0,005	3,5495	7,089	3,5445	-3,5495	0,889
17b	7,1	0,022	3,561	7,078	3,539	-3,561	0,896
17c	7,151	0,016	3,5835	7,135	3,5675	-3,5835	0,890
17d	7,146	0,049	3,5975	7,097	3,5485	-3,5975	0,912
18a	7,189	-0,024	3,5825	7,213	3,6065	-3,5825	0,890
18b	7,195	-0,008	3,5935	7,203	3,6015	-3,5935	0,896
19a	6,961	0,101	3,531	6,86	3,43	-3,531	0,909
19b	6,969	0,101	3,535	6,868	3,434	-3,535	0,910
19c	6,955	0,112	3,5335	6,843	3,4215	-3,5335	0,912
19d	6,955	0,106	3,5305	6,849	3,4245	-3,5305	0,910
19e	6,953	0,117	3,535	6,836	3,418	-3,535	0,914
19f	6,981	0,098	3,5395	6,883	3,4415	-3,5395	0,910
19g	6,982	0,095	3,5385	6,887	3,4435	-3,5385	0,909
11	6,55	0,294	3,422	6,256	3,128	-3,422	0,936
12	6,76	0,909	3,8345	5,851	2,9255	-3,8345	1,256
13	6,651	0,261	3,456	6,39	3,195	-3,456	0,935

Установлено, что бетулин и его производные обладают рядом антибактериальной и антимикробной активностей [414-420].

Изучена зависимость антимикробной и антибактериальной активности от энергии граничных молекулярных орбиталей молекул бетулина и его производных **20a-20c**. Установлена зависимость биологической активности бетулина и его производных от их значений потенциалов ионизации и сродства к электрону. Можно предположить, что биомаркеры нафталанской нефти, имеющие схожее строение с бетулиновыми производными, также способны проявлять биологическую активность [412, 421-424].

Выводы к главе 8

1. При детальном исследовании нафталанской нефти было установлено, что содержание в ней полициклических нафтеновых углеводородов довольно высокое. Среди них особенно выделялись углеводороды, являющиеся производными циклопентанопергидрофенантрена. Некоторые жизненно важные вещества – стерины, холестерин, желчные кислоты, холевые кислоты, половые гормоны, витамин D и др. – характеризуются наличием циклопентанопергидрофенантреновой четырехъядерной системой. Присутствие этой кольцевой системы во фракциях нафталанской нефти представляло большой интерес.

2. Представленные результаты исследований структурных особенностей биомаркеров нафталанской нефти (в частности, R,S-холестанов и гопанов с C₂₈-C₃₁) методом гибридного функционала плотности в приближении 6-311G++(d,p) показывают, что исследуемые вещества имеют четырехъядерную циклопентанопергидрофенантреновую систему и характеризуются трехмерной пространственной конфигурацией. Соединения, содержащие такую кольцевую систему, имеют большое значение для организма, в том числе при воздействии антимикробных реагентов. Строение и положение примыкающих к основному циклу боковых групп и атомов, положение двойных связей в молекуле,

пространственная конфигурация оказывают определенное влияние на биологическую активность биомаркеров нафталанской нефти.

3. Исходя из геометрических характеристик биомаркерных молекул установлено, что данные соединения весьма устойчивы не только ввиду конформации циклов в виде кресел (C_6) и полукресел (C_5), но и расположением функциональных групп, радикалов и атомов водорода в пространстве друг относительно друга. Из рассчитанных значений торсионных углов холестанов и гопанов показано, что сочленение циклов A/B, B/C и C/D находится в трансконфигурации ($118,37^\circ$ - $129,94^\circ$). Исследуемые молекулы обладают транссочленением колец при 5,10-, 8,9-, и 13,14-положениях. Связи в молекулах, образующих кольца, незначительно искажены, а сами кольца не являются плоскими.

4. Выявлена зависимость между биологической активностью тритерпенов и их значениями потенциалов ионизации и сродства к электрону. Исследуемые биомаркеры по геометрическим и энергетическим параметрам сходны с производными бетулина и могут проявлять биологическую активность.

5. Для определения физиологической, биологической активности биомаркерных молекул нафталанской нефти проведен биоскрининг соединений. Установлено, что, учитывая наличие активности в диапазоне 0,4-0,6 и ее отсутствие при значении $<0,1$, представленные биомаркерные молекулы возможно проявляют высокие антиоксидантную, противовирусную, противоопухолевую, антимикробную, противозудную, противогрибковую виды активностей.

6. Достигнутые в последние годы успехи в определении состава и строения углеводородов нефти несомненны. Об этом свидетельствуют внушительные цифры, характеризующие число углеводородов, идентифицированных в нефтях. Неизмеримо возросла также сложность решаемых задач. Таким образом, перед исследователями стоят большие и интересные задачи, решение которых будет способствовать прогрессу в таких важных областях, как разведка и поиск нефтяных месторождений и химическая

переработка нефти. Исследования в области синтеза и изучения различных физико-химических свойств модельных (эталонных) углеводородов нефтяного типа являются важной предпосылкой успешного решения проблем, стоящих перед химией и геохимией нефти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Комплексным исследованием химического строения и индексов реакционной способности S,N,O-гетероорганических веществ, рассчитанных методами вычислительной химии, и экспериментально полученными их антимикробными, антиокислительными, антикоррозионными, противоизносными и бактерицидными видами активностей установлены корреляционные зависимости «структура-свойство», в том числе путем регрессионного анализа с достоверностью 96-99%, как одного из способов прогнозирования функциональных свойств и поиска новых многофункциональных веществ на примере эксплуатации смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей.

2 Реакцией конденсации *n,m*- α -метилбензилфенолтиолов с диоксидом селена и взаимодействием соответствующих α -метилбензилфенолов с дитиодихлоридом впервые осуществлен двухстадийный синтез новых S- и Se-содержащих пространственно затрудненных α -метилбензильными группами бис[*n*-гидрокси-*m*- α -метилбензилфенил]дисульфид(селенид)ов.

3 Установлено, что для численной оценки антибактерицидных свойств присадок на основе S,N,O-гетероорганических систем наиболее наглядно применение микробиологических культур *Pseudomonas fluorescens*, а в качестве питательной среды - смазочные масла типов М-8. Показано, что на всех видах изученных смазочных масел наибольшая активность достигается именно у микробиологических культур *Pseudomonas fluorescens*, а наименьшая – *Mycobacterium lacticolum*. При постановке исследований показано, что наиболее оптимальным является диапазон 50-60 суток культивирования со смазочными маслами. Выявлено, что смазочные масла чаще всего повреждаются 3 гетеротрофными изолятами углеводородокисляющих бактерий, коллекционных аналогов бактериальных культур, принадлежащих к родам: *Pseudomonas fluorescens*, *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*. Учитывая доступность для микроорганизмов углерода и активность культур, распространенные смазочные масла можно расположить в следующем порядке по

убыванию: М-8 > И-12 > М-11 > М-12 > Т-1500 > АК-15 > Т-46. Установлено, что гетеротрофные бактериальные микроорганизмы более интенсивно используют углеводороды смазочного масла М-8 и наименее – масла Т-46, что возможно связано с высокой степенью очистки смазочного масла.

4 Разработана новая эффективная многофункциональная композиция комплексного действия, сочетающая бактерицидные и ингибирующие свойства. Показано, что присутствие в составе реагента «Grotan-ОХ» индивидуально или в комбинации с синтезированным органическим аллилпентилдисульфидом при низких концентрациях (0,5%) значительно увеличивает его нефтewытесняющее свойство (87%) и одновременно обеспечивает эффективные биоцидные и ингибирующие свойства.

5 Выявлено, что исследуемые системы, помимо имеющихя фенольных групп, содержат -S-S- и -S-Se-S-мостиговые группы, проявляющие эффект синергизма ($f \geq 1$), которые также способствуют торможению цепного окисления. Показано, что введение в молекулу синтезированного дисульфида электронодонорных заместителей в *o*-, *m*- и *n*-положения приводит к уменьшению энергии связи D_{O-H} по сравнению с незамещенным фенолом, что способствует протеканию реакции между антиоксидантами и пероксидным радикалом RO_2^{\bullet} .

6 Установлено, что соединения, содержащие -S-S- и -S-Se-S-мостиговые группы, проявляют фунгицидную, бактерицидную, антиокислительную, антикоррозионную, противоизносную виды активностей, что позволяет их использовать в качестве биоцидных присадок при использовании, хранении и транспортировке смазочных масел и смазочно-охлаждающих жидкостей. Установлено, что селениды имеют большую антимикробную эффективность, чем сульфиды, что говорит о большей биологической активности атома селена в органических соединениях, чем атома серы. Также впервые установлена взаимосвязь между биологической активностью ряда синтезированных S- и Se-содержащих соединений с их энергиями граничных орбиталей.

7 Методами B3LYP/6-31+G(d,p), MP2/6-31+G(d,p) и B3PW91/6-311++G(d,p) рассчитаны заряды и термодинамические параметры образования катионов и анионов 1,2,3-, 1,3,5- и 1,2,4-триазинов. Выстроены ряды реакционной способности атомов углерода и азота исследуемых молекул в реакциях присоединения катиона водорода и гидрид-аниона. Соответствие расчетных рядов индексов активности атомов азота и углерода в триазилах по отношению к катиону и гидрид-аниону водорода с экспериментальными данными дают качественную оценку и возможность систематизировать реакционную способность триазинов в электрофильно-нуклеофильных реакциях. Установлено, что для реакций протонирования и присоединения гидрид-аниона ряд реакционной способности атомов азота и углерода располагается в следующем порядке, соответственно: для 1,2,3-триазина: $N_2 > N_3 = N_1$ и $C_4 = C_6 > C_5$; для 1,2,4-триазина: $C_5 > C_3 > C_6$ и $N_2 > N_1 > N_4$. Преимущества использования квантовохимических методов в этой области несомненны, поскольку именно они позволяют нам полностью освободиться от экспериментальной информации при прогнозе энтальпийных эффектов реакций и их протекании. 1,3,5-триазины по результатам исследований могут быть рекомендованы для использования как полифункциональные стабилизирующие присадки к смазочным маслам и смазочно-охлаждающим жидкостям, реактивным и дизельным видам топлива.

8 Показано, что строение и положение примыкающих к основному циклу боковых групп и атомов, положение двойных связей в молекуле, пространственная конфигурация и др. оказывают определенное влияние на биологическую активность биомаркеров нафталанской нефти. По данным направленного компьютерного скрининга при исследовании биомаркерных молекул, входящих в состав нафталанской нефти, выявлены соединения, обладающие широким спектром биологической активности при низкой или умеренной токсичности – противогрибковой, антиоксидантной, антимикробной, антибактериальной, противовирусной, противозудной, противовоспалительной, противоопухолевой, дерматологической, гепатопротекторной.

Автор выражает благодарность чл.-корр. РАО д.х.н., профессору, научному руководителю Эльдару Мирсамедовичу Мовсумзаде за многолетнее плодотворное сотрудничество и инициирование и поддержку работы, а также к.т.н., научному сотруднику Э.Р. Бабаеву и д.х.н., проф. П.Ш. Мамедовой за помощь в проведении и обсуждения результатов испытаний функциональных свойств S,N,O-гетероорганических соединений в Институте химии присадок Национальной Академии наук Азербайджанской Республики

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НОМО – высшая занятая молекулярная орбиталь (highest occupied MO) (ВЗМО)

LUMO – низшая вакантная молекулярная орбиталь (lowest unoccupied MO) (НСМО)

R,S-система – система для обозначения конфигурации атомов углеродов в хиральных молекулах

μ – дипольный момент

r – коэффициент линейной корреляции

Ψ – волновая функция многоэлектронной системы

φ – волновая функция отдельной МО

r_e – равновесная длина связи

$E_{св}$ – энергия связи

2,6-ди-ТБФ – 2,6-ди-трет-бутилфенол

АО – атомные орбитали

АОА – антиокислительная активность

АОк – антиоксидант

Б – бетулин

БАВ – биологически активное вещество

БК – бетулиновая кислота

БМ – базовое масло

БН – базисные наборы

БП – биомаркерные параметры

ВМС – высокомолекулярные соединения

ГО – граничные орбитали

ГПК – гидропероксидкумил

ДВС – двигатель внутреннего сгорания

ДМА – диметиламин

ДФ-11 – диалкилтиофосфат цинка

И – индустриальное масло

ИКС – инфракрасная спектроскопия

и.м. – исследовательский метод (определение октанового числа)

КК – карбоновая кислота

КХП – квантово-химическая программа

КЧ – кислотное число

М – моторное масло

ММ – минеральное масло

МО – молекулярные орбитали

МО ЛКАО – молекулярные орбитали, представленные в виде линейных комбинаций атомных орбиталей

МС – молекулярная система

МПА – мясо-пептонный агар

МЭП – молекулярный электростатический потенциал

ОГ – оптимизация геометрии

ОВ – органическое вещество (соединение)

ОС – оптимизированная структура

ОЧ – октановое число

ППЭ – поверхность потенциальной энергии

ПС – переходные структуры

РС – реакционная способность

СА – сусло-агар

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

СМ – смазочное масло

СОТС – жидкие смазочно-охлаждающие технологические средства

ССП – самосогласованное поле

СТ – стационарная точка

СХ – стереохимия

Т – турбинное масло

ТУ – технические условия

УВ – углеводород

УФ – ультрафиолетовый
ФАОк – фенольный антиоксидант
ФО – фунгицидная обработка
ХР – химическая реакция
ХЭ – химический эксперимент
х.ч. – химически чистые
ЦЧ – цетановое число
ЭП – электронная плотность
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс
Радикалы:
R – радикал
Alk – алкил
All – аллил
Am – амил
Bn – бензил
Bz – бензоил
i-Bu – изобутил
n-Bu – н-бутил
s-Bu – вторбутил
t-Bu – третбутил
Cy – циклогексил
Dd – додецил
Et – этил
Hx – гексил
Hp – гептил
Me – метил
Oc – октил
Pe – пентил
s-Pe – вторпентил
i-Pr – изопропил

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минкин, В.И. Теория строения молекул / В.И. Минкин, Б.Я. Симкин, Р.М. Миняев. – Р.-Д.: «Феникс», 1997. – 556 с.
2. Бутлеров, А.М. Избранные работы по органической химии / А.М. Бутлеров. – М.: Изд-во АН СССР, 1951. – 690 с.
3. Татевский, В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах / В.М. Татевский. – М.: Изд-во МГУ, 1953. – 320 с.
4. Jain, D.V. / D.V. Jain, S. Singh, V. Gombar // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci). – 1984. – V. 93. – P. 927.
5. Kier, L.V. Molecular Connectivity in Chemistry and Drug Research / L.V. Kier, L.H. Hall. – N.Y.: Acad. Press, 1976. – 256 p.
6. Боярский, В.П. Теоретические основы органической химии / В.П. Боярский, Т.Г. Чулкова, С.А. Мильцов, П.М. Толстой. – СПб.: Изд-во ВВМ, 2016. – 73 с.
7. Малышева, Ю.А., Свойства и строение органических молекул / Ю.А. Малышева, Ю.Г. Папулов, М.Г. Виноградова, А.Б. Ботов, В.М. Смоляков // Журнал структурной химии. – 1998. – Т. 39. – № 3. – С. 484-492.
8. Скворцова, М.И. Концепция молекулярного подобия и её использование для прогнозирования свойств химических соединений / М.И. Скворцова, И.В. Станкевич, В.А. Палюлин, Н.С. Зефирова // Успехи химии. – 2006. – Т. 75. – № 11. – С. 1074-1093.
9. Хигаси, К. Квантовая органическая химия / К. Хигаси, Х. Баба, А. Рембаум. – М.: Мир, 1967. – 190 с.
10. Kier, L.V. Shape indices of orders one and three from molecular graphs / L.V. Kier // Quant. struct.- act. relat. – 1986. – V. 5. – P. 1-7.
11. Татевский, В.М. Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах / В.М. Татевский. – М.: Изд-во МГУ, 1953. – 320 с.

12. Татевский, В.М. Закономерности и методы расчета физико-химических свойств парафиновых углеводородов / В.М. Татевский, В.А. Бендерский, С.С. Яровой. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 114 с.
13. Виноградова, М.Г. Корреляция структура-свойство с использованием теории графов / М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, В.М. Смоляков, М.Н. Салтыкова // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70. – № 4. – С.675-680.
14. Пюльман, В. Квантовая биохимия / В. Пюльман, А. Пюльман. – М.: Мир, 1965. – 654 с.
15. Barysz, M. Chemical Applications of Topology and Graph Theory / M. Barysz, G. Jashari, R.S. Lall, V.K. Srivastava, N. Trinajstić // King R.B. Amsterdam. – 1983. – P. 222.
16. Foresman, J.B. Exploring chemistry with electronic structure methods. / J.B. Foresman, A. Frisch – Pittsburgh, PA: USA Gaussian Inc., 1996. – 302 p.
17. Харари, Ф. Теория графов / Ф. Харари. – М.: Мир, 1973. – 300 с.
18. Turrell, G. Mathematics for Chemistry / G. Turrell. – Academic Press, 2002. – 424 p.
19. Balaban, A.T. Visual Chemistry: Three-Dimensional Perception of Chemical Structures / A.T. Balaban // J. Sci. Edu. & Technol. – 1999. – V. 8. – № 4. – P. 251-255.
20. Раевский, О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ / О.А. Раевский // Успехи химии. – 1999. – Т. 68. – № 6. – С. 555-575.
21. Еремин, В.В. Математика в химии. – 2-е изд., испр. / В.В. Еремин. – М.: МЦНМО, 2016. – 64 с.
22. Химические приложения топологии и теории графов / под ред. Р. Кинг. – М.: Мир, 1987. – 560 с.
23. Трач, С.С. Комбинаторные модели и алгоритмы в химии. Тополого-конфигурационные аналоги индекса Винера / С.С. Трач, Р.О. Девдариани, Н.С. Зефирова // Журн. органич. химии. – 1990. – Т. 26. – № 5. – С. 921-932.

24. Станкевич, М.И. Топологические индексы в органической химии / М.И. Станкевич, И.В. Станкевич, Н.С. Зефирова // Успехи химии. – 1988. – Т. 57. – № 3. – С. 337–366.
25. Кузьмин, В.Е. Взаимосвязь структурных и топологических характеристик молекул / В.Е. Кузьмин, Ю.П. Коновороцкий // Журн. структур. химии. – 1985. – Т. 26. – № 4. – С. 14-21.
26. Трач, С.С. Математические модели в стереохимии. I. Комбинаторные характеристики состава, связанности и конфигурации органических молекул / С.С. Трач // Журн. органич. химии. – 1995. – Т. 31. – № 9. – С. 1320-1351.
27. Папулов, Ю.Г. Использование топологических индексов при построении корреляции структура - свойство / Ю.Г. Папулов, Т.И. Чернова, В.М. Смоляков, М.Н. Поляков // Журн. физ. химии. – 1993. – Т. 67. – № 2. – С. 203-209.
28. Barysz, M. Chemical Applications of Topology and Graph Theory / M. Barysz, G. Jashari, R.S. Lall, V.K. Srivastava, N. Trinajstić. – King R.B. Amsterdam. – 1983. – P. 222.
29. Francisco, T. A new topological index to elucidate apolar hydrocarbons / T. Francisco // J. Comp.- Aid. Mol. Des. – 2001. – V. 15. – P. 709–719.
30. Perdew, J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation / J.P. Perdew, J.A. Chevary, S.H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, C. Fiolhais // Phys. Rev., B. – 1992. – Vol. 46. – N. 11. – P. 6671-6687.
31. Randić, M. On interpretation of well-known topological indices / M. Randić, J. Zupan // J. Chem. Inf. Comput. Sci. – 2001. – V. 41. – P. 550-560.
32. Применение теории графов в химии / под ред. Н.С. Зефирова. Новосибирск: Наука, 1988. – 305 с.
33. Зевацкий, Ю.Э. Некоторые современные методы оценки реакционной способности органических соединений / Ю.Э. Зевацкий, Д.В. Самойлов // ЖОрХ. – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 487-504.
34. Брюске, Я.Э. Химику – о теории графов: графы в химической номенклатуре / Я.Э. Брюске // Вестник ТГУ. – 2003. – Т. 8. – Вып. 5. – С. 840-847.

35. Rogers, D.W. Computational Chemistry using the PC. / D.W. Rogers. – New Jersey, Canada: Wiley Interscience, 2003. – 363 p.
36. Жидомиров, Г.М. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций / Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин. – Москва: Химия. – 1979. – 296 с.
37. Popelier, P.L.A. QSAR models based on quantum topological molecular similarity / P.L.A. Popelier, P.J. Smith // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2006. – Vol. 41. – P. 862–873.
38. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Мир, 1990. – 383 с.
39. De Proft, F. Conceptual and Computational DFT in the Study of Aromaticity / F. De Proft, P. Geerlings // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101. – N. 5. – P. 1451-1464.
40. Немухин, А.В. Молекулярное моделирование с программой PC GAMESS: от двухатомных молекул до ферментов / А.В. Немухин, Б.Л. Григоренко, А.А. Грановский // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2004. – Т. 45. – № 2. – С. 75-102.
41. Колчина, Г.Ю. Характеристика квантовохимических программ, предназначенных для расчета молекул, молекулярных систем и твердых тел / Г.Ю. Колчина, И.И. Хасанов, Е.А. Логинова, О.Ю. Полетаева, А.Ю. Бахтина // Нефтегазохимия. – 2018. – № 4. – С. 10-16.
42. Schmidt, M.W. / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S.J. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery // J. Comput. Chem. – 1993. – N. 14. – P. 1347.
43. <http://www.msg.ameslab.gov/GAMESS/GAMESS.html>.
44. Granovsky A.A., <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
45. <http://www.dl.ac.uk/TCSC/QuantumChem/Codes/GAMESS-UK>.
46. Раевский, О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ / О.А. Раевский // Успехи химии. 1999. – Т. 68. – № 6. – С. 555-575.
47. Хальберстам, М.М. Оценка значений констант ионизации для различных классов органических соединений с использованием фрагментного

подхода к поиску зависимостей структура–свойство / М.М. Хальберстам, И.И. Баскин, В.А. Палюлин, Н.С. Зефирова // ДАН. – 2002. – Т. 384. – N. 2. – С. 202–205.

48. Набивач, В.М. Корреляционные зависимости термодинамических функций растворения от структурных характеристик углеводородов / В.М. Набивач // Журн. физич. химии. – 1992. – Т. 66. – № 3. – С. 824-826.

49. Черкасов, А.Р. Индуктивный эффект заместителей в корреляционном анализе: проблема количественной оценки / А.Р. Черкасов, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов // Успехи химии. – 1996. – Т. 65. – N. 8. – С. 695-711.

50. Chattaraj, P.K. Chemical bonding and reactivity: a local thermodynamic viewpoint. / P.K. Chattaraj, E. Chamorro, P. Fuentealba // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 314. – N. 1-2. – P. 114-121.

51. Черкасов, А.Р. Корреляционный анализ в химии свободных радикалов / А.Р. Черкасов, М. Йонссон, В.И. Галкин, Р.А. Черкасов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70. – N. 1. – С. 3-27.

52. Игнатов, С.К. Квантовохимическое моделирование атомно-молекулярных процессов. Учебное пособие / С.К. Игнатов. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского, 2019. – 94 с.

53. Fleming I. Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions / I. Fleming // Wiley. – New York, 1976. – 249 p.

54. Салем, Л. Электроны в химических реакциях: пер. с англ. / Л. Салем. – М.: Мир, 1985. – 288 с.

55. Pearson, R.G. Hard and Soft Acids and Bases / R.G. Pearson // J. Am. Chem. Soc. – 1963. – Vol. 85. – N. 22. – P. 3533-3539.

56. Крылов, Е.Н. Дескрипторы органических соединений: квантово-химические индексы реакционной способности / Е.Н. Крылов // Биология. Химия. Физика. Математика. – 2014. – Вып. 2. – 39-53.

57. Ахназарова, С.А. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.А. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1985. – 327 с.

58. Theoretical Aspects of Chemical Reactivity / ed. by A. Toro-Labbe. Oxford: Elsevier, 2007. – 322 p.

59. Уилсон, С. Электронные корреляции в молекулах / С. Уилсон. – М.: Мир, 1987. – 304 с.
60. Chemical Reactivity Theory: a Density Functional View / ed. by P.K. Chattaraj. – New York: CRC Press, 2009. – 610 p.
61. Ермаков, А.И. Квантовая механика и квантовая химия: учеб. пособие / А.И. Ермаков. – М.: Юрайт, 2010. – 556 с.
62. Колчина, Г.Ю. Зарождение и хронология этапов развития квантовой химии / Г.Ю. Колчина, Н.Ч. Мовсумзаде, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде // История и педагогика естествознания. – 2015. – № 4. – С. 34-43.
63. Колчина, Г.Ю. Квантовая химия - перспективы и достижения / Г.Ю. Колчина, Н.Ч. Мовсум-заде, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. – 2016. – № 1. – С. 51-60.
64. Мовсумзаде, Э.М. Анализ математических и компьютерно-цифровых методов как основы современной подготовки инженерных кадров / Э.М. Мовсумзаде, С.И. Пахомов, О.Ю. Полетаева, М.П. Егоров, Г.Ю. Колчина // Нефтегазохимия. – 2020. – № 2. – С. 55-60.
65. Nelson, H.E. Structure Diagram Generation / H.E. Nelson // Reviews in Computational Chemistry. New York: Wiley-VCH Press, 1999. — Vol. 13. — P. 313–398.
66. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. Учебное пособие для вузов / В.Г. Цирельсон. – 2-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 521 с.
67. Заградник, Р. Основы квантовой химии / Р. Заградник, Р. Полак. – М.: Мир, 1979. – 504 с.
68. Реакционная способность и пути реакций. / под ред. Г. Клопмана. – М.: изд-во «Мир». – 1977. – 384 с.
69. Фларри, Р. Квантовая химия / Р. Фларри, Э.Д. Германа, Е.Л. Розенберга. – М.: Мир, 1985. – 256 с.
70. Степанов, Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия / Н.Ф. Степанов. – М.: Мир, 2001. – 519 с.

71. Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / под. ред. Дж. Сигала. – Т. 1, 2. – М.: Мир, 1980. – 371 с.
72. Кобзев, Г.И. Применение неэмпирических и полуэмпирических методов в квантово-химических расчетах: Учебное пособие / Г.И. Кобзев. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. – 150 с.
73. Блатов, В.А. Неэмпирические расчетные методы квантовой химии / В.А. Блатов. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 1996. – 32 с.
74. Marx, D. Ab Initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation / D. Marx, J. Hutterand // Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry. – 2000. – John von Neumann Institute for Computing: Julich. – P. 329-477.
75. Parr, R. Density functional theory of atoms and molecules / R. Parr, W. Yang. – NY: Oxford University Press, 1989. – 333 p.
76. Tse, J.S. Ab Initio Molecular Dynamics with Density Functional Theory / J.S. Tse // Annu. Rev. Phys. Chem. – 2002. – Vol. 53. – N. 1. – P. 249-290.
77. Chopra, D. Chemical Bonding and Structure: Reactivity Correlation in Meldrum's Acid: A Combined Experimental and Theoretical Electron Density Study. / D. Chopra, V.V. Zhurov, E.A. Zhurova, A.A. Pinkerton // J. Org. Chem. – 2009. – Vol. 74. – N. 6. – P. 2389-2395.
78. Фудзинага, С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага. – М.: Мир, 1983. – 461 с. 12.
79. Car, R. Unified Approach for Molecular Dynamics and DensityFunctional Theory / R. Car, M. Parrinello // Phys. Rev. Lett. – 1985. – Vol. 55. – N. 22. – P. 2471-2474.
80. Щембелов, Г.А. Квантово-химические методы расчета молекул / Г.А. Щембелов, Д.А. Устынюк, В.Н. Мамаев. – М.: Химия, 1980. – 178 с.
81. Флайгер, У. Строение и динамика молекул / У. Флайгер. – М.: Мир, 1982. – Т. 1. – 407 с.
82. Эмануэль Н.М., Лясовская Ю.Н. Торможение процессов окисления жиров / Н.М. Эмануэль, Ю.Н. Лясовская– М.: Пищепромиздат. – 1961. – С. 385.

83. Сорокина, И.В. Роль фенольных антиоксидантов в повышении устойчивости органических систем к свободно-радикальному окислению / И.В. Сорокина, А.П. Крысин, Т.Б. Хлебникова и др. // Аналитический обзор. – Новосибирск: Изд-во ГПНТБ СО РАН. – 1997. – С. 68.
84. Абрамова, Ж.И. Человек и противоокислительные вещества / Ж.И. Абрамова, Г.И. Оксенгендлер. – Л.: Наука. – 1985. – С. 230.
85. Меньшикова, Е.Б. Окислительный стресс. Прооксиданты и антиоксиданты / Е.Б. Меньшикова, В.З. Ланкин, Н.К. Зенков и др. – М.: Фирма «Слово». – 2006. – С. 556.
86. Рогинский, В.А. Фенольные антиоксиданты: Реакционная способность и эффективность / В.А. Рогинский– М.: Наука. – 1988. – С. 247.
87. Эмануэль, Н.М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эмануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука. – 1975. – С. 375.
88. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия. – 1981. – С. 368.
89. Handbook of antioxidants: bond dissociation energies, rate constants, activation energies and enthalpies of reactions. - 2-ed ed. / E.T. Denisov, T.G. Denisova. - CRC Press LLC. – 2000. – С. 289.
90. Tukhvatullin, R.F. Synthesis and research of geometry and electronic density of hindered phenols used as antioxidant additives for lubricating oils / R.F. Tukhvatullin, G.Y. Kolchina, E.M. Movsumzade, P.S. Mamedova, E.R. Babaev // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. – 2018. – V. 61. – N 4-5. – P. 84-92.
91. Нонхибел, Д. Химия свободных радикалов / Д. Нонхибел, Дж. Уолтон. – М.: Мир, 1977. – С. 606.
92. Цепалов, В.Ф. Определение констант скорости и коэффициентов ингибирования фенолов-антиоксидантов с помощью модельной цепной реакции / В.Ф. Цепалов, А.А. Харитонов, Г.П. Гладышев, Н.М. Эмануэль // Кинетика и катализ. – 1977. – С. 1261-1267.

93. Цепалов, В.Ф. Определение констант скорости и коэффициентов ингибирования стабилизаторов с помощью модельной цепной реакции / В.Ф. Цепалов, А.А. Харитонов, Г.П. Гладышев, Н.М. Эмануэль // Кинетика и катализ. – 1977. – № 6 (18). – С. 1395-1403.

94. Колчина, Г.Ю. Выявление антимикробной активности α -метилбензилзамещенных S- и Se-содержащих пространственно затрудненных бисфенолов / Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: материалы XIV Всероссийской научной интернет-конференции. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2020. – С. 34-35.

95. Канюков, В.Н. Белки. Липиды: учебное пособие / В.Н. Канюков, А.Д. Стрекаловская, Т.А. Санеева. – Оренбург: Оренбургский государственный университет, 2012. – 122 с.

96. Карпухина, Г.В. Классификация синергических смесей антиоксидантов и механизмов синергизма / Г.В. Карпухина, Н.М. Эмануэль // Докл. АН СССР. – 1984. – № 5 (276). – С. 1163-1167.

97. Карпухина, Г.В. Взаимодействие двух ингибиторов в реакции окисления углеводов / Г.В. Карпухина, З.К. Майзус, Н.М. Эмануэль // Докл. АН СССР. – 1963. – № 1 (152) – С. 110-113.

98. Карпухина, Г.В. Механизм явления синергизма при ингибировании цепных вырожденно-разветвленных реакций смесями ароматических аминов и 2,6-дизамещенных фенолов / Г.В. Карпухина, З.К. Майзус, Н.М. Эмануэль // Докл. АН СССР. – 1968. – №4 (182). – С. 870-873.

99. Золотова, Т.В. Некоторые особенности механизма синергизма при действии смесей ингибиторов, обрывающих цепи окисления и разрушающих гидроперекиси / Золотова Т.В., Г.В. Карпухина, З.К. Майзус, Н.М. Эмануэль // Докл. АН СССР. – 1975. – № 1 (223). – С. 120-123.

100. Харитонов, В.В. Двойственная реакционная способность оксиперекисных радикалов в реакциях с ароматическими аминами / В.В. Харитонов, Е.Т. Денисов // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – С. 2764-2766.

101. Зверев, А.Н. Механизм синергического действия смесей дитиокарбаматов металлов с тиурамдисульфидом при ингибировании окисления углеводов / А.Н. Зверев, В.Г. Виноградова, З.К. Майзус // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1967. – С. 2479-2483.

102. Ветчинкина, В.Н. Тормозящее действие смесей ингибиторов свободно-радикальных реакций с солями меди в процессах автоокисления / В.Н. Ветчинкина, З.К. Майзус, И.П. Скибида, Н.М. Эмануэль // Докл. АН СССР. – 1967. – № 3 (177). – С. 625-628.

103. Мазалецкая, Л.И. Механизм синергического действия бинарных смесей антиоксидантов, реагирующих с алкильными и пероксильными радикалами / Л.И. Мазалецкая, Г.В. Карпухина // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1984. – С. 1741-1743.

104. Мазалецкая, Л.И. Реакция дифениламинильного и нитро-кисильного радикалов и ее роль в механизме антиокислительного действия смесей ароматического амина с нитроксидом / Л.И. Мазалецкая, Г.В. Карпухина // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1983. – С. 279-283.

105. Шляпинтох, В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров / В.Я. Шляпинтох. – М.: Химия. – 1979. – С. 344.

106. Ефремкин, А.Ф. Синергизм для смесей стабилизаторов и добавок, влияющих на их распределение в полимере / А.Ф. Ефремкин, В.Б. Иванов // Вьгсокомолек. соед. - Сер. Б. – 1982. – № 8 (24). – С. 622-625.

107. Ингибирование процессов окисления полимеров смесями стабилизаторов. – М.: НИИТЭХИМ. – 1970. – С. 118.

108. Шляпников, Ю.А. Антиокислительная стабилизация полимеров / Ю.А. Шляпников // Успехи химии. – 1981. – № 6 (50). – С. 1105-1140.

109. Зенков, Н.К. Окислительный стресс: Биохимический и патофизиологический аспекты / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика». – 2001. – С. 343.

110. Золотова, Н.В. Реакции гидроперекиси кумола и кумилпероксирадикалов с некоторыми сульфидами / Н.В. Золотова, Л.Л. Гервиц, Е.Т. Денисов // Нефтехимия. – 1975. – № 1 (15). – С. 146-150.

111. Асланов, А.Д. Реакционная способность некоторых дисульфидов и продуктов их окисления как акцепторов кумилпероксирадикалов / А.Д. Асланов, Н.В. Золотова, Е.Т. Денисов, Ф.А. Кулиев // Нефтехимия. – 1982. – № 3 (22). – С. 394-399.

112. Асланов, А.Д. Взаимодействие дибен-зилдисульфида с трет-бутилгидропероксидом / А.Д. Асланов, Л.В. Петров, Е.Т. Денисов, Ф.А. Кулиев // Нефтехимия. – 1985. – № 1 (25). – С. 84-89.

113. Кашкай, А.М. Влияние серосодержащих фенолов и аминов на распад гидропероксидов / А.М. Кашкай, О.Т. Касаикина, Ж.В. Шмырева // Кинетика и катализ. – 2000. – №5 (41). – С. 674-681.

114. Алиев, А.С. Механизм ингибирующего действия оксифенилсульфидов на окисление кумола / А.С. Алиев, В.М. Фарзалиев, Ф.А. Абдуллаев, Е.Т. Денисов // Нефтехимия. – 1975. – № 6 (15). – С. 890-895.

115. Ковтун, Г.А. Двойственный механизм антиокислительного действия о-фенолсульфидов / Г.А. Ковтун, Г.А. Трофимов, С.Н. Машонина // Журн, прикл. хим. – 1976. – № 8 (49). – С. 1851-1853.

116. Прилежаева, Е.Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление / Е.Н. Прилежаева. – М.: Наука. – 1974. – С. 332.

117. Большаков, Г.Ф. Инфракрасные спектры и рентгенограммы некоторых производных ионола и продуктов их окисления / Г.Ф. Большаков, Е.А. Глебовская, З.Г. Капиан // Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах. – М.: Химия. – 1972. – Т. 9. – С. 259-268.

118. Scott, G. Mechanisms of antioxidant action: The reaction of (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-methane thiol with tert.butyl hydroperoxide / G. Scott, R. Suharto // Eur. Po-lym. J. – 1984. – N 2 (20). – P. 139-147.

119. Fernando, W. S.E. Mechanisms of antioxidant action: autosynergistic polymer-bound antioxidants as heat and light stabilizers for ABS / W. S.E. Fernando, G. Scott // *Eur. Polim. J.* – 1980. – V.16. – P. 971-978.

120. Scott, G. Mechanisms of antioxidant action: Formation of antioxidant adducts with rubbers through sulphur by a mechanochemical procedure / G. Scott, S.M. Tavakoli // *Po-lym. Degrad. and Stab.* – 1982. – N 4. – P. 343-351.

121. Kolawole, E.G. Stabilization of ABS with bound synergistic stabilizers added as masterbatches / E.G. Kolawole, G. Scott // *J. Appl. Polym. Science.* – 1981. – V. 26. – P. 2581-2592.

122. Рачинский, Ф.Ю. Влияние некоторых производных ионола на термоокислительную стабильность сернистых реактивных топлив / Ф.Ю. Рачинский, Г.Ф. Большаков, Ю.А. Брук // *Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах.* - М.: Химия. – 1968. – Т. 8. – С. 654-659.

123. Хижный, В.А. Спектры ЭПР и поведение серосодержащих феноксильных радикалов / В.А. Хижный, А.Е. Гринберг, Я.А. Гурвич, В.Д. Походенко // *Журн. орг. хим.* – 1971. – №2(7). – С. 343-347.

124. Калибабчук, Н.Н. Радикальный характер окисления серусодержащих пара- и орто-бисфенолов молекулярным кислородом / Н.Н. Калибабчук, Я.А. Гурвич, А.Е. Гринберг, В.Д. Походенко // *Журн. орг. хим.* – 1971. – № 2 (7). – С. 339-343.

125. Farsaliev, V.M. Mechanisms of antioxidant action: auto-synergistic behaviour of sulphyr-containing phenols / V.M. Farsaliev, W.S. Fernando, G. Scott // *Eur. Polym. J.* – 1978. – N10 (14). – P.785-788.

126. Pat. 473549 Eur. Sulfoxides of alkylthiomethylphenols, usefiil as stabilizers: / Meier H. R., Dubs P. / *СЛ.* 116:255318.

127. Jirackova, L. Antioxidants and stabilizers - XXXVI. The activity of phenolic antioxidants with substituents containing O, S or N atoms afoms in the stabilization of polypropylene / L. Jirackova, G. Pospisil // *Eur. Polim. J.* – 1973. – V. 9. – P. 71-76.

128. Meier, H. Reactions of sulfur containing phenolic antioxidants for elastomers / H. Meier, H. Kuenzi, G. Knobloch, G. Rist, M. Szelagiewicz // Phosphorus, Sulfur and Silicon. – 1999. – V. 153-154. – P. 275-300.

129. Meier, H. Alkyl hydroxybenzyl thioethers: efficiency and mode of action in elastomer stabilization / H. Meier, H. Kuenzi, G. Knobloch, G. Rist, M. Szelagiewicz // in "Chemistry and technology of polymer additives". – Blackwell: Oxford, UK. – 1999. – P. 71-89.

130. Masai, Yu. Studies on the modification of polypropylene fiber by additives. (Part 1). Effects of additives on the thermal decomposition of polypropylene / Yu. Masai, T. Kiyotsukuri // Sen'i Gakkaishi. – 1991. – N 1 (47). – P. 37-43.

131. Емельянова, А.Т. Повышение термостабильности АБС-сополимера / А.Т. Емельянова, Э.И. Кириллова, А.Ф. Николаев // Журн. прикл. хим. – 1979. – № 9 (72). – С. 2055-2060.

132. Кроль, В.А. Выбор эффективных стабилизаторов процесса окисления полимера и олигомеров бутадиена / В.А. Кроль, Г.А. Парфенова, А.П. Иванов, Р.Н. Карелина // Промышленность синт. каучука. – 1978. – № 1. – С. 8-10.

133. Львов, Ю.А. О механизме деструкции цис-1, 4-полиизопрена в условиях ингибированного окисления / Ю.А. Львов, Е.Е. Сендерская, Н.Ф. Балашова // Высокомол. соед. – 1982. – № 12 (24А). – С. 2490-2493.

134. Pat. 1 403 290 PR Stabilisants pour caoutchouc synthétique: / Seydel R., Redetzky W., Ley K. – 1965.

135. Pat. 4 064 157 U.S. Stabilization of polyisocyanates against discoloration: / Nafziger J. L., Motes J. M. – 1977.

136. Стоцкая, М.П. Особенности подбора антиоксидантов для стабилизации олигодиеуретандиэпоксидов / М.П. Стоцкая, С.И. Семенова // Каучук и резина. – 1975. – № 7. – С. 23-27.

137. Pat. 8,907,129 Lubricating oil composition: / Seiki H. // CA. 113:26721.

138. Pat. 1,135,699 Brut. Stabilization of organic materials with hydroxydialkylbenzylthioalkanecarboxylates: / Deutsche Advance Produktion GmbH. (1968) // CA – 1969. – N 12 (70) – 48264m.

139. Pat. 436,836 U.S.S.R. Polymeric composition based on a thermoplastic elastomer: / Moiseev V.V., Kovshov Yu.S., Romanova A.B. et al. (1974) // CA. – 1975. – N 10 (82) – 59533x.
140. Pat. 1,546,216 Fr. Dihydrocarbyltin sulfide-phenolic antioxidants for lubricants, polymers and elastomers: / O'Neill J. D. // CA. – 1969. – N 5 (71). – 23521a.
141. Пат. 1520743 Противоокислительная присадка. Crawford J. Antioxidant composition: Англ. (1978) // РЖХим. – 1979. – 5 П324 И.
142. Кирпичев, В.П. Ингибирование термоокисления цис-1,4-полибутадиена синтетическими смесями высокомолекулярных амин-ных антиоксидантов с фосфор- и серосодержащими соединениями / В.П. Кирпичев, Л.П. Андреева, А.И. Якубчик // Вестник ЛГУ: физика и химия. – 1974. – № 22. – С. 129-134.
143. Pat. 917 370 BO Antyoxidants for organic materials: // CA. – 1963. – N 6 (59). – 6315f.
144. Pat. 6 408 883 Neth. Stabilizers against heat and oxidation: // CA. – 1965. – N 13 (63). – 17974 e.
145. Pat. 3 553 270 U.S. Phenolic thioethers useful as antioxidants: / Wollensak J.C, Meltsner B.R. // CA. – 1971. – N 14 (74). – 65296y.
146. Pat. 3 457 315 U.S. Methylthiomethyl phenol derivatives useful as antioxidants: / Moffatt J. G. // CA. – 1970. – N 17 (72). – 9005.
147. Pat. 911 958 BG. 3,5-Dialkyl-4-Hydroxybenzylthio Compounds: (1962).
148. Pat. 197,579 U.S.S.R. Sulfur-containing ionol derivatives: / Bruk Yu.A., Rachinskii F.Yu., Bol'shakov G.F. // CA. – 1968. – N 7 (69). – 27026z.
149. Pat. 3 065, 275 U.S. Sulfur-bridged 2,6-dialkyl-/7-cresols: / Goddard L.E. // C.A. – 1963. – N9 (58) – 8977c.
150. Pat. 33('63) Japan. Thioethers: / T. Fujisaki, T. Miyazaki // C.A. – 1963. – N 10 (59). – 11345b.
151. Pat. 2,629,817 PR. Preparation of 3,5-dialkyl-4-hydroxybenzyl sulfides and polysulfides as antioxidants: / Bom M., Charbonnier G., Paquer D., Pare G. // C.A. 112:162035.

152. А.С. 386935 СССР. Брук Ю.А., Рачинский Ф.А., Большаков Г.Ф. Способ получения (3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензил)-арилсульфидов: – 1973. – 167.
153. Рачинский, Ф.Ю. Синтез и противоокислительные свойства некоторых серу- и азотсодержащих производных ионола / Ф.Ю. Рачинский, Г.Ф. Большаков, Ю.А. Брук и др. // Химия сероорганических соединений, содержащихся в нефти и нефтепродуктах. – М.: Химия. – 1964. – С. 47-57.
154. Абдуллаев, Г.К. Конденсация фенолов с параформальдегидом и сероводородом / Г.К. Абдуллаев, Ф.А. Рустамов, Э. Агамалиева, С. Аллахвердян // Уч. зап. Азерб. ун-т. Сер. хим.н. – 1964. – № 4. – С. 87-91.
155. Pat. 3,274,258 U.S. Hydroxybenzylthioethers: / Odenweller J.D. // С.А. – 1967. – N 1 (66) – 2361w.
156. Pat. 197,579 U.S.S.R. Sulfur-containing ionol derivatives: / Bruk Yu.A., Rachinskii F.Yu., Bol'shakov G.F. // С.А. – 1968. – N 7 (69). – 27026z.
157. Володькин, А.А. Влияние заместителей на реакционную способность 2,6-ди-трет.-бутилметиленихинонов / А.А. Володькин, В.В. Ершов, Г.Д. Остапец-Свешникова // Изв. АН СССР, Сер. хим. – 1969. – N 3. – С. 647-654.
158. Ахмедзаде, Д.А. Синтез серусодержащих соединений на основе сложных эфиров монохлоруксусной кислоты и 2,6-ди-трет.-бутил-4-хлор-метилфенола / Д.А. Ахмедзаде, А.А. Шахмалова, Е.Б. Сахновская и др. / Азерб. хим. журн. – 1980. – N-2. – С. 49-52.
159. Pat. U.S.S.R. 391 124. Sterically hindered hexaphenols: / Glushkova L.V., Egidis P.M., Grebenyukova E.K., Iofis L.I. (1973). // С.А. – 1973. – N 25 (79). – 146204x.
160. А.С. 825516 Гершанов Ф.Б., Воронцова В.Н., Калашников В.А. и др. Способ получения 3,5-дизамещенных бис(4-оксибензил)-сульфидов: СССР. – 1981.
161. Pat. 0 140 298 Eur. Substituted 4-hydroxybenzylthioaldehydes and ketones: 1984.
162. Билалов, С.Б. Синтез и исследование антиокислительных свойств некоторых тиометильных производных 2,6-ди-трет.-бутилфенола / С.Б. Билалов, Ф.Д. Алиева, Б.Р. Гасанов // Журн. орг. хим. – 1987. – № 7 (23). – С. 1508-1510.

163. Pat. 2,526,755 U.S. Antioxidants for turbine oil / Kluge H.D., Knowles E.C // С.А. – 1951. – N3 (45) – С. 13381.
164. Золотова, Л.В. Реакция N,N-диметил-3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензиламина с тиолами / Л.В. Золотова, Ю.А. Брук // Журн. орг. хим. – 1974. – № 6 (10). – С. 1338-1339.
165. Фарзалиев, В.М. Синтез серосодержащих производных бисалкилфенолов / В.М. Фарзалиев, М.А. Аллахвердиев, Ф.А. Кулиев и др. // Азерб. хим. журн. – 1982. – N 1. – С. 58-61.
166. Брук, Ю.А. Экранированные фенолы. V. Взаимодействие 3,5-ди-т/7ет-бутил-4-оксибензилбромида с серосодержащими нуклеофильными агентами / Ю.А. Брук, Ф.Н. Рачинский // Журн. орг. хим. – 1967. – № 12 (3). – С. 2174-2178.
167. 2,6-Ди-трет-бутилфенол в органическом синтезе стабилизаторов для полимеров / Володькин А.А., Попов Л.К., Егидис Ф.М. и др. – Обзор, инф. Сер. Химикаты для полимерных материалов. – М.: ПИИТЭХИМ. – 1987.
168. Meier, H. Stablequininemethides. Addition of thiols to quinone methides, synthesis of bisalkylthiosubstituted quinone methides and trithio-orthobenzoates / H. Meier, H. Kuenzi // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. – 1995. – N 1-4 (107). – P. 119-128.
169. Юсубов, Н.Н. Алкилтиилирование 4-изопропенил- и 2-метил-4-изопропенилфенолов / Н.Н. Юсубов, М.Р. Байрамов // Журн. орг. хим. – 1999. – № 6 (35). – С. 975-976.
170. Asakura, K. Antioxidant effect and antimicrobial activity of phenolic sulfides / K. Asakura, Sh. Matsumura, S. Yoshikawa et al. // J. Am. Oil Chem. Soc. – 1989. – № 10 (66). – С. 1450-1453.
171. Mercaptophenole und Verwendung als Stabilisatoren: EP O 035 472 AI / Rosenberger S., Evans S., Glig B. – 1981.
172. Pat. 4,021,468 U.S. Thiaalkyl phenols: / Lind H. – 1977.
173. Pat. 1 396 469 G.B. Thiaalkyl substituted phenols and their use in the stabilisation of organic materials: / CIBA-GEIGY AG. – 1975.

174. Ершов, В.В. Синтез и ингибирующая активность функциональных производных 2,6-ди-трет-бутилфенола / В.В. Ершов, К.Б. Пиотровский, Н.А. Тупикина и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химия. – 1976. – № 5. – С. 1174-1177.
175. Никифоров, Г.А. Биоантиоксиданты «поплавкового» типа на основе производных 2,6-ди-трет-бутилфенола / Г.А. Никифоров, И.С. Белостоцкая, В.Б. Вольева и др. // Науч. вестник Тюмен. мед. академии. – 2003. – № 1(23). – С. 50-51.
176. Pat. 552 630 Swiss. Bicyclic organic phosphites: / Brunetti H. // CA. – 1974. – N 19(81) – 120256g.
177. Pat. 962,695 Can. Hindered phenolic alkanolic acid esters derived from arylalkanols: / Steinberg D.H., Dexter M. // CA. – 1975. – V. 83. – N 9 (83). – 78894.
178. Pat. 2,364,126 Oer. Haerberli J., Park K.P., Velturo A. P., Nürnberger G.F. 3-(3,5-Di-tertbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionates: 1974. – N 19 (81). – 120260d.
179. Pat. 2,364,121 Oer. Park K.P., Velturo A. F. 3-(3,5-Di-tertbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionates: 1974. – N 19 (81). – 120262.
180. Шмулович, В.Г. Исследование антиокислительной активности ингибиторов окисления углеводов вазелинового масла / В.Г. Шмулович, В.И. Гольденберг // Нефтехимия. – 1979. – № 6 (19). – С. 912-920.
181. Титова, Т.Ф. Синтез и свойства 4-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксифенилбутан-2-она, метилового эфира 3-(3',5'-ди-трет-бутил-4'-оксифенилпропионовой кислоты и их производных. Дисс. ... к.х.н. – Новосибирск. – 1987.
182. Pat. 4 252 984 U.S. Phenoleters: / Manoury Ph. M.J., Cavero I.A.G., Najer H., Giudicel HP.R.L. – 1981.
183. А.С. 877918 СССР. Крысий А.П., Пустовских И.И., Борисенко Л.А., Коптюг В.А., Городецкая Н.Н. Способ получения 4-оксиалкил-2,6-ди-трет-бутилфенолов, 1979.
184. Mukmeneva, N.A. Arylamines substituted with 3,5-di-tertbutyl-4-hydroxybenzyl fragments: synthesis and inhibiting properties polymer degradation and stability / N.A. Mukmeneva, E.N. Cherezova, I.F. Rusina, E.L. Shanina, G.E. Zaikov. – volume 68. – issue 1. – 2000. – P. 121-125.

185. Пат. 2001-64220 Япония. Инуи П., Исикава М. Способ получения *n*-гидроксифенилалканолов. – 2001.
186. Pat. 2 512 895 Ger. Hydroxyphenyl-substituted esters and amides as stabilizers: / Schmidt A., Schwarzenbach K. (1975). // CA - 84:32016k.
187. Пат. 56-16191 Япония. Саруватари К., Ода С., Йосивара М., Накамори Ц. Органические сульфиды - антиоксиданты для полимеров, масел и органических соединений: РЖХим. – 1982. – С. 9.
188. Pat. 496 288 U.S.S.R. Gal'perin V.M., Rupyshev V.O., Kozlova GJ. Styrene-acrylonitrile copolymers: / et al. –1975. – 84:106614.
189. Pat. 75 40 657 JP. Takeuchi Y., Oomae I. Polyester elastomers: // CA. – 1975. – N 18 (83) – С. 148782.
190. Pat. 75 117 843 JP. Takeuchi Y., Oomae I. Light-resistant polyester elastomer compositions. – 1975. // CA - 84:32358y.
191. Pat. 2 659 406 Ger. Cottman K. S. (1978). Phenol derivatives: C.A - 89:129252a.
192. Pat. 4 020 042 U.S. Cottman K.S. Phenolic antioxidants. – 1977. // C.A - 87:152917p.
193. Pat. 850 648 Belg. Goodyear Tire and Rubber Co. Phenolic antioxidants for polymers. – 1977. // CA -88:90544z.
194. Pat. 4 165 333 U.S. Kline R. H. Antioxidants. – 1979.
195. Барсукова, Т.А. Синтез и изучение свойств серусодержащихтетраакисфенолов / Т.А. Барсукова, Г.Н. Нугуманова, С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева, Н.Н. Валиева, Е.Е. Бобрешева, Ч.Б. Медведева // Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – С. 43-50.
- A. Prosenko, E. Synthesis and Antioxidative Properties of New Sulfur-Containing Derivatives of Sterically Hindered Phenols / E. Prosenko, E.I. Terakh, N.V. Kandalintseva, P.I. Pinko, E.A. Gorokh, and G.A. Tolstikov // Russian Journal of Applied Chemistry. – Vol. 74. – N. 11. – 2001. – pp. 1899-1902.

196. Кашкай, А.М. Ингибирующее действие серосодержащих полифеноламинофенолов в процессах окисления углеводов / А.М. Кашкай, Ю.Н. Литвишков // Наука и мир. – Волгоград, 2014. – Т. 3. – № 5 (9). – С. 102-108.
197. Бухаров, С.В. О взаимосвязи структуры пространственно затрудненных фенольных стабилизаторов с их окрашивающими свойствами в полимерах / С.В. Бухаров, Н.А. Мукменева, Г.Н. Нугуманова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №23. – С. 94-102.
198. Шалыминова, Д.П. Синтез и исследование эффективности антиокислительного действия нового отечественного бисфенольного стабилизатора для каучуков / Д.П. Шалыминова, Л.Ф. Ганиева, Е.Н. Черезова, Ф.Б. Балабанова, А.Г. Лиакумович // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – №6. – С. 17-20.
199. Румянцев, Е.В. Химические основы жизни / Е.В. Румянцев, Е.В. Антипа, Ю.В. Чистяков. – М.: Химия, КолосС, 2007. – 560 с.
200. Гоготов, А.Ф. Фенолы различного происхождения в качестве эффективных ингибиторов промышленных полимеризационных процессов / А.Ф. Гоготов. – Москва, 2009. – 147 с.
201. Лебедев, Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза / Н.Н. Лебедев. – Л.: Химия, 1988. – 608 с.
202. Дытнерский, Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии / Ю.И. Дытнерский. – Москва «Химия», 1991. – 496 с.
203. Безопасность технологических процессов и производств: учеб. пособие для ВУЗов / П.П. Кукин, В.Л. Лапин, Н.Л. Пономарев и др. – М.: Высш. шк., 2002. – 319 с.
204. Горбунов, Б.Н. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов / Б.Н. Горбунов, Я.А. Гурвич, И.П. Маслова. – М.: Химия, 1981. – 368 с.
205. Быковский, В.С. Инженерные расчеты физико-химических свойств веществ / В.С. Быковский. – Уфа: изд-во УГНТУ, 2006. – 47 с.

206. Гудринисуне, Э.Ю. Химическая технология и химия / Э.Ю. Гудринисуне и др. – Рига, 1973. – Вып 1. – 72 с.

207. Мамедова, П.Ш. Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов / П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев, И.М. Эйвазова, С.М. Азизова, О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина // Нефтегазохимия. – 2016. – № 4. – С. 27-30.

208. Колчина, Г.Ю. Пространственно-затрудненные фенолы как антиокислительные, антикоррозионные и антимикробные присадки к минеральным смазочным маслам / Г.Ю. Колчина, Р.Ф. Тухватуллин, Э.Р. Бабаев, Э.М. Мовсумзаде // Нефтегазохимия. – 2017. – № 1. – С. 10-13.

209. Мамедова, П.Ш. Исследование антиокислительных и антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов / П.Ш. Мамедова, Э.Р. Бабаев, А.С. Беляева, И.И. Сафиуллина, С.М. Азизова, Г.Ю. Колчина, И.М. Эйвазова, Р.Ф. Тухватуллин, Л.З. Рольник // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 8. – С. 41-45.

210. Колчина, Г.Ю. Квантовохимические расчеты гетероциклических систем в нефтехимии / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, И.З. Мухаметзянов, Э.М. Мовсумзаде // Москва: Изд-во "ОБРАКАДЕМНАУКА". – 2020. – 106 с.

211. Колчина, Г.Ю. Синтез и изучение реакционной способности пространственно-затрудненных фенолов, используемых в качестве антиокислительных присадок к смазочным маслам / Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // Органический синтез и нефтехимия в УГНТУ. Итоги и перспективы. Уфа: Изд-во ГАУН РБ "Башкирская энциклопедия". – 2018. – С. 185-200.

212. Колчина, Г.Ю. Изучение реакционной способности антидетонационных присадок по данным метода DFT / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде // Современное общество, образование и наука. Вестник научных конференций: Междунар. научн.-практ. конф. (30 сентября 2015, г. Тамбов). – Тамбов: Изд-во "Юком", 2015. – Ч. 1. – С. 77-78.

213. Тухватуллин, Р.Ф. Исследование антимикробных свойств серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов / Р.Ф.

Тухватуллин, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // Интеграция науки и высшего образования в области био- и органической химии и биотехнологии: Матер. XIII Всеросс. научн. инт.-конф. (26-27 ноября 2019, г. Уфа). – Уфа: Изд-во "Восточная печать", 2019. – С. 195.

214. Колчина, Г.Ю. Пространственно-затрудненные фенолы как многофункциональные присадки к смазочным маслам / Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: сборник материалов Международной молодежной научно-практической конференции. – М.: Издательство «Перо», 2022. – С. 38-40.

215. Kolchina, G.Yu. Quantum-chemical modeling of S- and Se-containing derivatives of sterically-hindered phenols and their interaction with peroxides / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, A.Yu. Bakhtina, E.R. Babayev // DGMK Tagungsbericht. – 2018. – P. 169-175.

216. Kolchina, G.Yu. Study of the Interaction of S- and Se-containing Derivatives of Spatial-obstructed Phenols in Reactions with Peroxides / G.Yu. Kolchina, E.R. Babaev, O.Yu. Poletaeva, A.Yu. Bakhtina, E.M. Movsumzade // DGMK Tagungsbericht. – 2019. – P. 185-193.

217. Колчина, Г.Ю. Исследование влияния геометрического и электронного строения молекул антиокислительных присадок на эффективность их действия в топливе / Г.Ю. Колчина, О.Ю. Полетаева, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде, И.З. Мухаметзянов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т. 58. – 6. – С. 3-6.

218. Колчина, Г.Ю. Оценка реакционной способности антиокислительных присадок и механизма их действия методами квантовой химии / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина // Актуальные проблемы прикладной математики, механики и компьютерного моделирования: Всеросс. молод. научн.-практ. конф. (19-20 мая 2016, г. Уфа). – Уфа: Изд-во "БГУ", 2016. – С. 91-95.

219. Колчина, Г.Ю. Новые закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств антиокислительных присадок для реактивных топлив / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, Э.М. Мовсумзаде // Новые технологии в

материаловедении: Матер. I научн.-практ. конф. с междунар. участ. (14 декабря 2015, г. Уфа). – Уфа: Изд-во "БГУ", 2015. – С. 107-108.

220. Movsumzade, E.M. Mechanism of action of antioxidant additives for hydrocarbons / E.M. Movsumzade, O.Yu. Poletaeva, G.Yu. Kolchina // DGMK Tagungsbericht. – 2014. – P. 189-195.

221. Kolchina, G.Yu. Effect of α -methylbenzylphenol derivatives on the antioxidant and anticorrosion characteristics of lubricating oils / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, R.R. Tukhvatullin, E.R. Babayev // DGMK Tagungsbericht. – 2017. – P. 245-251.

222. Poletaeva, O.Y. Influence of molecular structure of high octane gasoline components and fuel antioxidant additives on efficiency of their action / O.Y. Poletaeva, E.M. Movsumzade, G.Y. Kolchina, A.Y. Bakhtina // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2018. – Т. 59. – № 12. – С. 49-54.

223. Poletaeva, O.Yu. Geometric and electronic structure of heavy highly viscous oil components / O.Yu. Poletaeva, G.Yu. Kolchina, A.Yu. Leontev, E.R. Babayev, E.M. Movsumzade, I.I. Khasanov // ChemChemTech. – 2019. – V. 62. – N 9. – P. 40-45.

224. Poletaeva, O.Y. Study of composition of high-viscous heavy oils by method of nuclear magnetic resonant spectroscopy / O.Y. Poletaeva, A.Y. Leontev, E.M. Movsumzade, G.Y. Kolchina, E.R. Babayev // ChemChemTech, 2021. – V. 64. – N 1. – P. 52–58.

225. Полетаева, О.Ю. Влияние строения молекул высокооктановых компонентов бензинов и антиокислительных присадок к топливам на эффективность их действия / О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2016. – Т. 59. – № 12. – С. 49-56.

226. Колчина, Г.Ю. Возможности вычислительной химии / Г.Ю. Колчина, Е.А. Логинова, Э.М. Мовсумзаде // «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии "Реактив-2019"»: XXXII Междунар. научн.-техн. конф.,

посвящ. 80-летию со дня рожд. акад. АН РБ Д.Л. Рахманкулова (5-6 сентября 2019, г. Уфа). – Уфа: Изд-во "Информреклама", 2019. – С. 129.

227. Колчина, Г.Ю. Особенности структуры и свойств многофункциональных присадок, содержащих атомы азота и серы в кольце / Г.Ю. Колчина, Э.Р. Бабаев, П.Ш. Мамедова, О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде // Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии. Материалы заочных докладов Международной научной конференции (18-21 ноября 2020, г. Екатеринбург). – Екатеринбург: «Издательство АМБ», 2020. – С. 164-166.

228. Колчина, Г.Ю. Компьютерное моделирование и квантово-химические расчеты антиокислительного действия присадок к реактивным топливам методами V3LYP/6-311+(d,p) и MP2/6-31G(d,p) / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина // Актуальные вопросы университетской науки. Уфа: Изд-во "БГУ". – 2016. – С. 200-209.

229. Колчина, Г.Ю. Исследование антиоксидантной активности присадок типа экранированных фенолов / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина // Доклады Башкирского университета. – 2016. – Т. 1. – № 1. – С. 45-50.

230. Бабаев, Э.Р. Изучение антиокислительных свойств серосодержащих производных орто-замещенных фенолов кинетическими и квантово-химическими методами / Э.Р. Бабаев // Промышленное производство и использование эластомеров. 2019. – № 1. – С. 10-14.

231. Гуреев, А.А. Химмотология: учебник для ВУЗов / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 367 с.

232. Обельницкий, А.М. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости. Учебник для ВУЗов по спец. «Двигатели внутреннего сгорания» / А.М. Обельницкий, Е.А. Егорушкин, Ю.Н. Чернявский; под ред. проф. А.М. Обельницкого. – М.: ИПО «Полиграм», 1995. – 272 с.

233. Спиркин, В. Г. Химмотология в нефтегазовом деле / В.Г. Спиркин, И.Г. Фукс. – М.: Изд-во "Нефть и газ", 2003. – 141 с.

234. Анисимов, И.Г. Топливо, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочник / И.Г. Анисимов. – М.: Техинформ, 1999. – 596 с.

235. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник / В.М. Школьников и др. – М.: Издательский центр «ТЕХИНФОРМ», 1999. – 596 с.
236. Остриков, В.В. Топливо и смазочные материалы: учебное пособие / В.В. Остриков, С.А. Нагорнов, И.Д. Гафуров. – Уфа, 2006. – 291 с.
237. Черножуков, Н.И. Окисляемость минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн. – М.: ГНТИНГТЛ, 1955. – 371 с.
238. Черножуков, Н.И. Химия минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн, Б.В. Лосиков. – М.: Гостоптехиздат, 1959. – 416 с.
239. Рыбак, Б.М. Нафтенновые кислоты / Б.М. Рыбак. – М.: Гостопттехиздат, 1948. – 247 с.
240. Черножуков, Н.И. Значение химического состава масел в практике их производства и эксплуатации / Н.И. Черножуков // В кн. "Химический состав и эксплуатационные свойства масел". – М: НГТЛ, 1957. – С. 5-24.
241. Петров, А.А. Углеводороды нефти / А.А. Петров. – М.: Наука, 1984. – 263 с.
242. Рябов, В.Д. Химический состав, свойства и анализ углеводородов и других компонентов нефти и газа / В.Д. Рябов. – М.: Нефть и газ, 1997. – 131 с.
243. Черножуков, Н.И. Химия минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн, Б.В. Лосиков. – М: Гостоптехиздат. 1959. – 415 с.
244. Евдокимов, А.Ю. Смазочные материалы и проблемы химмотологии / А.Ю. Евдокимов, И.Г. Фукс, Т.Н. Шабалина, Л.Н. Багдасаров. – М.: Нефть и газ, 2000. – 424 с.
245. Скрипник, Е.И. О термической стабильности сернистых соединений нефтей Куйбышевской области / Е.И. Скрипник, В.И. Исагулянц, И.К. Штоф // ХТТМ, 1956. – М5. – С. 1-8.
246. Наметкин, С.С. Химия нефти / Наметкин С.С. – М.: АН СССР, 1955. – 799 с.
247. Гуреев, А.А. Химмотология / А.А. Гуреев, И.Г. Фукс, В.Л. Лашхи. – М.: Химия, 1986. – 368 с.

248. Саблина, З.А. Состав и химическая стабильность моторных топлив / З.А. Саблина – М.: Химия, 1972. – 277 с.
249. Большаков, Г.Ф. Физико-химические основы применения топлив и масел. Теоретические аспекты химмотологии / Г.Ф. Большаков. – Новосибирск: Наука, 1987. – 209 с.
250. Васильев, Н.А. Химический состав нефтей / Н.А. Васильев // Тр. ГрозНИИ, 1935. – с. 310.
251. Полетаева, О.Ю. Геометрическое и электронное строение компонентов тяжелых высоковязких нефтей / О.Ю. Полетаева, Г.Ю. Колчина, А.Ю. Леонтьев, Э.Р. Бабаев, Э.М. Мовсумзаде, И.И. Хасанов // Изв. вузов. Химия и хим. Технология, 2019. – Т. 62. – Вып. 9. – С. 40-45.
252. Химия углеводородов нефти / Под ред. Брукса Б.Т., Бурда С.Э., Куртца С.С. // Пер с англ. – М.: Гостоптехиздат, 1958. – 420 с.
253. Сергиенко, С.Р. Состав и свойства высокомолекулярной части нефти / С.Р. Сергиенко // Сб. работ по изучению состава и свойств нефтей и нефтепродуктов. – М.: АН СССР, 1958. – С 9-14.
254. Lapidus, A.L. Dependence of reactivity on the structural and physicochemical characteristics of heavy highly viscous oil components / A.L. Lapidus, A.M. Gyulmaliev, O.Yu. Poletaeva, G.Yu. Kolchina, S.N. Guseynova, E.M. Movsumzade // Solid Fuel Chemistry. – 2019. – V. 53. – N 2. – P. 83-89.
255. Poletaeva, O.Yu. Influence of Heavy Oils Composition on the Physical Impact Processes during Transportation and Refining Pretreatment / O.Yu. Poletaeva, G.Yu. Kolchina, A.Yu. Leontev, E.R. Babayev, E.M. Movsumzade, I.I. Khasanov, A.L. Lapidus // DGMK Tagungsbericht. – 2019. – P. 163-170.
256. Гурвич, Л.Г. Научные основы переработки нефти / Л.Г. Гурвич. – М.: Гостоптехиздат, 1940. – 628 с.
257. Крейн, С.Э. Изменение некоторых свойств нефтяных масел под действием микробактерий / С.Э. Крейн и др. // Прикладная химия и микробиология. – 1967. – Т. 3. – Вып. 6. – С. 648 - 652.

258. Фукс, И.Г. Изменение в смазочных материалах при температурном воздействии в процессе их производства и применения / И.Г. Фукс. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1985. – 55 с.
259. Whisman, M.L. Lubricat. Eng. / M.L. Whisman. – 1979. – V. 35. – N. 5. – P. 249-253.
260. Чертков, Я.Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах / Я.Б. Чертков. – М.: Химия, 1964. – 320 с.
261. Альтушер, М.Я. Срабатываемость присадок и их дозированный ввод в моторные масла / М.Я. Альтушер. – М.: Химия, 1979. – 178 с.
262. Утаев, С.А. Результаты анализа непрерывного ввода присадок в смазочную систему двигателя, работающего на газообразном топливе / С.А. Утаев // Тракторы и сельхозмашины. – 2019. – № 3. – С. 76-80.
263. Глазков, В.Ф. Отработанные моторные масла и их восстановление с целью повторного использования / В.Ф. Глазков // Энергосберегающие технологии механизации сельского хозяйства, Самара. Изд-во СГСХА, 1998. – С. 84-88.
264. Коваленко, В.П. Регенерация отработанных моторных масел / В.П. Коваленко, С.А. Зыков, А.Н. Олейник // Тракторы и сельскохозяйственные машины. – 1995. - № 1. – С. 13-16.
265. Федоров, М.И. Классификация и применение моторных масел / М.И. Федоров, В.А. Золотов. – М: Диалог. 1999. – 147 с.
266. Фукс, И.Г. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, В.Л. Лашхи, Ш.М. Самойхмедов. – М.: Нефть и газ, 1993. – 164 с.
267. Шашкин, П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
268. Коваленко, В.П. Экономия масел и смазок при эксплуатации машин / В.П. Коваленко, Т.П. Карпекина. – М.: Агроромиздат, 1988. – 56 с.
269. Итинская, Н.И. Справочник по топливу, маслам и техническим жидкостям / Н.И. Итинская, Н.А. Кузнецов. – М.: Колос, 1982. – 208 с.

270. Брегман, Дж.И. Ингибиторы коррозии: Пер. с англ. / Под ред. Л. И. Антропова. – Л.: Химия, 1966. – 398 с.
271. Черножуков, Н.И. Вопросы применения масел на электростанциях / Н.И. Черножуков. – М.: АЗНХ. – №6. – 1931. – С. 153.
272. Фукс, И.Г. Экологические проблемы рационального использования смазочных материалов / И.Г. Фукс, А.Ю. Евдокимов, В.Л. Лашхи и др. – М.: Нефть и газ, 1993. – 164 с.
273. McKenna, E. Ann. Rev. Microbiol / E. McKenna, R.E. Kallio. – 1965. – V. 19. – N. 5. – P. 183-208.
274. Балтенас, Р. Моторные масла / Р. Балтенас, Ф.С. Сафонов, А.И. Ушаков и др. – Москва-СПб.: Альфа-Лаб, 2000. – 272 с.
275. Черножуков, Н.И. Химия минеральных масел / Н.И. Черножуков, С.Э. Крейн, Б.В. Лосиков. – М: Гостоптехиздат. 1959. – 415 с.
276. Мещерин, Е.М. Современные методы исследования, прогнозирования и оптимизации эксплуатационных свойств моторных масел / Е.М. Мещерин, В.Н. Назаров, Н.С. Нафтулин. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1990. – 64 с.
277. Кламанн, Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты.: Пер. с англ. / Под. ред. Ю.С. Заславского. – М.: Химия, 1998. – 488 с.
278. Балтенас, Р. Моторные масла / Р. Балтенас, А.С. Сафонов, В. Шергалис. – СПб.: Альфа-Лаб, 2000. – 272 с.
279. Григорьев, М.А. Качество моторного масла и надежность двигателей / М.А. Григорьев, Б.М. Бунаков, В.И. Долецкий. – М.: Из-во Стандартов, 1981. – 231 с.
280. ГОСТ 17479.1-85. Обозначение нефтепродуктов. Масла моторные. – Введен 1985-01-01. – М.: Госстандарт России: Стандартинформ, 2007. – 7 с.
281. Суфиянов, Р.Ш. Оценка вязкости моторных масел / Р.Ш. Суфиянов // Тенденции развития науки и образования. – 2022. – С. 29-32.
282. Гольдберг, Д.О. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений / Д.О. Гольдберг, С.Э. Крейн. – М.: Химия, 1972. – 227 с.

283. Сафонов, А.С. Автомобильные эксплуатационные материалы / А.С. Сафонов, А.И. Ушаков, Н.Д. Юсковец. – СПб.: Гидрометеиздат, 1998. – 223 с.
284. Власов, Ю.А. Требования, предъявляемые к автомобильным маслам / Ю.А. Власов, В.Р. Фукс, К.Н. Чечулин // Технические науки. – С. 40-43.
285. Смирнов, К.Л. Обоснование выбора моторного масла для двигателя внутреннего сгорания автомобиля / К.Л. Смирнов, А.С. Семькина, Н.А. Загородний // Современные материалы, техника и технологии. – № 1 (22). – 2019. – С. 115-122.
286. Гусев, О.Н. Современные методы переработки и рационального использования отработанных масел / О.Н. Гусев. – М., 1987. – 56 с.
287. Коваленко, В.П. Загрязнения и очистка нефтяных масел / В.П. Коваленко. – М.: Химия, 1978. – 302 с.
288. Зорин, И.А. Влияние окисления базовых минеральных моторных масел на их трибологические характеристики / И.А. Зорин, С.В. Корнеев, К.В. Финагин // Омский научный вестник. – 2012. – № 1 (107). – С. 330–333.
289. Heyden, T. Influence of metals on the oxidation process / T. Heyden // Petroleum, 1924. – V. III. – P. 567-573.
290. Ерошкин, Н.А. Особенности окисления смазочных масел / Н.А. Ерошкин // Наука без границ. – 2016. – № 5(5). – С. 58-62.
291. Гололобов, А.Д. Бактериальное окисление ароматических углеводородов / А.Д. Гололобов, Н.К. Грачева // Микробиологический синтез. – 1966. – № 1. – С. 5 - 16.
292. Литвиненко, С.Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов / С.Н. Литвиненко. – М.: Химия, 1977. – 142 с.
293. Литвиненко, С.Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов при транспортировке и хранении / С.Н. Литвиненко и др. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 124 с.
294. Папок, К.К. Химмотология топлив и смазочных масел / научн. ред. А.Б. Випер. – М.: Воениздат, 1980. – 192 с.

295. Арсланова, М.М. Микроорганизмы как биодеструкторы различных материалов / М.М. Арсланова, Т.Д. Ямпольская // Вестник СурГУ. – 2015. – Вып. 3 (9). – С. 14-22.
296. Ерофеев, В.Т. Микроорганизмы – разрушители материалов и изделий / В.Т. Ерофеев, Е.А. Морозов // Биоповреждения и биокоррозия в строительстве: мат-лы Междунар. науч.-техн. конф. – Саранск: Изд-во Мордов. гос. ун-та, 2004. – С. 39–51.
297. Определитель бактерий Берджи: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уильямса. – М.: Мир, 1997. – Т. 1. – 432 с.
298. Определитель бактерий Берджи: в 2 т.: пер. с англ. / под ред. Дж. Хоулта, Н. Крига, П. Снита, Дж. Стейли, С. Уильямса. – М.: Мир, 1997. – Т. 2. – 368 с.
299. Ильичёв, В.Д. Биоповреждения: учеб. пособие для биол. спец. вузов / В.Д. Ильичёв, Б.В. Бочаров. – М.: Высш. шк., 1987. – 352 с.
300. Калагинов, В.А. Определение степени микробного поражения смазочно-охлаждающей жидкостей / В.А. Калагинов, В.И. Качан, В.З. Закирова // Химия и технология топлив и масел. – 1985. – № 8. – С. 34-39.
301. Картошкин, А.П. Биодegradация отработанных смазочных масел / А.П. Картошкин, В.Н. Мельников // Сб. научн. тр. СПГАУ. – 2000. – С. 87-90.
302. Монастырский, А.Е. Регенерация, сушка и дегазация трансформаторного масла / А.Е. Монастырский. – Санкт-Петербург: ПЭИПК, 2002. – 40 с.
303. Ставицкий, Н.М. Регенерация отработанных масел / Н.М. Ставицкий // Автомобильная промышленность. – 1987. – № 9. – С. 22 - 23.
304. Шашкин, П.И. Регенерация отработанных нефтяных масел / П.И. Шашкин, И.В. Брай. – М.: Химия, 1970. – 304 с.
305. Картошкин, А.П. Способы очистки отработанных масел при их регенерации / А.П. Картошкин, С.В. Громашев // Материалы научно-техн. семинара стран СНГ / СПГАУ. – 1994. – С. 30-32.

306. Мельников, Н.Н. Химические средства предохранения неметаллических материалов от поражения микроорганизмами / Н.Н. Мельников. – М.: Лаборат. научн-технич. информации, 1959. – С. 23-28.
307. Авакян, З.А. Защита нефтепродуктов от биологического разрушения / З.А. Авакян // Прикладная биохимия и микробиология. – 1975. – Вып. 4. – С. 526 - 534.
308. Михайлова, Л.К. Биоповреждения нефтяных топлив в эксплуатационных условиях / Л.К. Михайлова и др. // Биохимические основы защиты промышленных материалов от биоповреждений. Межвузовский сб. Горький: Горьковский государственный университет. – 1987. – С. 57–63.
309. Герасименко, А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений / А.А. Герасименко // Машиностроение, 1987. – Т. 1. – С. 688.
310. Благник, Р. Микробиологическая коррозия / Р. Благник, В. Занова – 1965. – С. 232.
311. Данилов, А.М. Присадки и добавки / А.М. Данилов // Справочник. – М.: Химия. – 2000. – 230 с.
312. Карпов, К.А. Исследование биоцидных свойств присадки к смазочным материалам МКФ-18НТ / К.А. Карпов, А.В. Зачиняева, Е.С. Геряинов, Р.О. Олехнович, Ю.А. Игнатъева // Нефтехимия, 2019. – Т. 59. – № 5. – С. 595-600.
313. Покровская, С.В. Присадки к маслам и механизм их действия: метод. указания / С.В. Покровская, П.В. Катульский, Д.А. Абрамович. – Новополоцк: ПГУ, 2004. – 47 с.
314. Ильичев, В.Д. Биоповреждения: учеб. пособие для биолог. спец. / В.Д. Ильичев. – 1987. – С. 352.
315. Скрибаличин, В.Б. О биоповреждениях топлив / В.Б. Скрибаличин и др. // Химия и технология топлив и масел. – 1983. – № 12. – С. 29-30.
316. Beran, E. Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils / E. Beran // Tribology International. – Volume 41. – Issue 12. – 2008. – P. 1212-1218.

317. Sirong, Y. Tribological properties of epoxy/rubber nanocomposites / Y. Sirong, H. Haixia, M. Jun, Y. Jian // Tribology International. – Volume 41. – Issue 12. – 2008. – P. 1205-1211.

318. ГОСТ 9.052-88 Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов

319. ГОСТ 9.082-77 Единая система защиты от коррозии и старения. Масла и смазки. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию бактерий

320. Фарзалиев, В.М. Биоповреждение смазочных масел в условиях хранения / В.М. Фарзалиев, Э.Р. Бабаев, К.И. Алиева, О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2016. – № 3. – С. 24-28.

321. Звягинцева, Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д.Г. Звягинцева. – 1980. – С. 224.

322. Билай, В.И. Рост грибов на углеводородах нефти / В.И. Билай, Э.З. Коваль. – Киев.: Наукова Думка., 1980. – 340 с.

323. Данилова, Е.В. Комплекс методов исследования старения масла в дизелях / Е.В. Данилова, О.А. Никифоров // Химия и технология топлив и масел. 1976. – № 5. – С. 38.

324. Биологическая поражаемость технических масел и их защита биоцидами / Е.Г. Торопова, А.А. Белоусова, Г.В. Матюша, и др. // Московский университет, 2003. – С. 23-28.

325. Картавцева, З.М. О методе оценки фунгицидной активности биоцидных присадок к СОЖ / З.М. Картавцева, В.А. Калганов, Р.В. Прохорова // Микробиологический журнал. – 1990. – Т. 52. – № 1. – С. 99-105.

326. Герасименко, А.А. Защита машин от биоповреждений / А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1984. – 113 с.

327. Мельников, В.Н. Технологии биоцидной обработки смазочных масел / В.Н. Мельников // Сб. научн. тр. / СПГАУ. 2001. – С. 79.

328. Колчина, Г.Ю. Особенности структуры и свойств многофункциональных присадок, содержащих атомы азота и серы в кольце / Г.Ю. Колчина, Э.Р. Бабаев, П.Ш. Мамедова, О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде // В сборнике: Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии. Материалы заочных докладов Международной научной конференции. – 2020. – С. 164-166.

329. Бабаев, Э.Р. Исследование ряда органических дисульфидов в качестве антимикробных присадок к смазочным маслам / Э.Р. Бабаев, Ф.Ю. Алиев, Э.М. Мовсумзаде, О.Ю. Полетаева, С.М. Азизова, П.Ш. Мамедова // Территория Нефтегаз. – 2019. – № 1-2. – С. 74-79.

330. Babayev, E.R. New Biocidal Compositions for Oil, Oil Products and Oilfield Fluids / E.R. Babayev, V.M. Farzaliev, P.Sh. Mamedova, M. Streek, O.Yu. Poletaeva, G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade // DGMK Tagungsbericht. – 2018. – P. 161-166.

331. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е изд., перераб. / А.М. Кулиев. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.

332. Movsumzade, E.M. Research of geometric and electronic structure of heavy oil components and its influence on the preparation for transportation and processing / E.M. Movsumzade, O.Yu. Poletaeva, G.Yu. Kolchina, A.Yu. Leontev // DGMK Tagungsbericht. – 2017. – P. 227-235.

333. Мухаметзянов, И.З. История создания и производства присадок к моторным маслам / И.З. Мухаметзянов, Г.Ю. Колчина // История и педагогика естествознания. – 2021. – № 1-2. – С. 49-52.

334. Колчина, Г.Ю. Характерные свойства и параметры тяжелых нефтей / Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде, М.М. Мовсумзаде, А.М. Гюльмалиев, А.Ю. Бахтина // Нефтегазохимия. – 2021. – № 1-2. – С. 68-71.

335. Stephens, P.J. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields / P.J. Stephens, F.J. Delvin, C.F. Chabalovsky, M.J. Frisch // J. Phys. Chem. – 1994. – V. 98. – N 45. – P. 11623.

336. Yang W., Mortier W. // J. Amer. Chem. Soc. – 1986. – V. 108. – P. 5708.

337. Cioslowski J., Martinov M., Mixon S. // *J. Phys. Chem.* – 1993. – V. 97. – P. 10948.
338. Lee C., Yang W., Parr R. // *J. Mol. Struct. (Theochem).* – 1988. – V. 163. – P. 305.
339. Колчина, Г.Ю. Исследование влияния строения молекул многофункциональных присадок на эффективность их действия в нефтях и нефтепродуктах / Г.Ю. Колчина, О.Ю. Полетаева, Э.М. Мовсумзаде, Э.Р. Бабаев, А.Ю. Бахтина, П.Ш. Мамедова // *Башкирский химический журнал.* – 2020. – Т. 27. – № 1. – С. 28-32.
340. Kolchina, G.Yu. Reactivity of S- and Se-containing hindered phenols as multifunctional additives/ G.Yu. Kolchina, O.Yu. Poletaeva, E.R. Babaev, E.M. Movsumzade // *AIP Conference Proceedings, 2022.* – V. 2390. – P. 020034.
341. Kolchina, G.Yu. Features of the structure and properties of multifunctional additives containing nitrogen and sulfur atoms in the ring / G.Yu. Kolchina, E.R. Babaev, E.M. Movsumzade // *AIP Conference Proceedings, 2022.* – V. 2390. – P. 020033.
342. Гусейнова, С.Н. Исследование добавок к смолам при превращении в мембраны на основе полиакрилонитрила / С.Н. Гусейнова, Э. Странска, Й. Кршивчик, К. Вайнертова, Г.Ю. Колчина, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде // *Промышленное производство и использование эластомеров.* – 2016. – № 4. – С. 29-33.
343. Rutner, H. *Heterocyclic Chem* / H. Rutner and P.E. J. Spoerri. – 1965. – V. 2. – P. 492.
344. Rutner, H. *Heterocyclic Chem* / H. Rutner and P.E. J. Spoerri. – 1966. – V. 3. – P. 435.
345. Katritzky, A.R. *Heterocyclic Chem* / A.R. Katritzky and J.M. Adv. Lagowski. – 1962. – V. 1. – P. 131.
346. Jacobs, T.L. in "Heterocyclic Chemistry" ed. R.C. Elderfield, Interscience, London and New York, 1957. – Vol. 6. – P. 122.
347. Simpson, C.E. in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", ed. A. Weissberger, Interscience, New York, 1953. – Vol. 5. – P. 176.

348. Джоуль, Дж. Химия гетероциклических соединений / Дж. Джоуль, К. Милле. – М.: Мир, 2004. – 728 с.
349. Колчина Г.Ю., Логинова Е.А., Хасанов И.И., Полетаева О.Ю. От контрольно-измерительных приборов до программных систем регистрации и определения параметров технологических процессов / Матер. XV Международной научной конференции «Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела». Уфа: Реактив. 2017. – С. 96-98.
350. Бунев, А.С. Квантово-химическое исследование реакционной способности 1,2,4-триазина в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами / А.С. Бунев, В.Е. Стацюк, Я.А. Тудакова // Журнал структурной химии. – 2011. – Т. 52. – № 2. – С. 436-439.
351. Зильберман, Е.Н. Реакции нитрилов / Е.Н. Зильберман. – М.: Химия. 1972. – 448 с.
352. Александрова, Г.Ю. Корреляция структуры и свойства N-содержащих гетероциклов квантовохимическими расчетами / Г.Ю. Александрова, Н.Ч. Мовсумзаде // Изв. высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56. – № 4. – С. 38-43.
353. Никитина, Ю.Н. Исследование химических свойств гетероциклических соединений, используемых в качестве биологически активных веществ / Ю.Н. Никитина, Г.Ю. Колчина // Научный альманах. – 2016. – № 10-3 (24). – С. 495-498.
354. Иваницкий, В.И. Химия гетероциклических соединений: Учеб. пособ. для ун-тов / В.И. Иваницкий. – М.: Высшая школа, 1978. – 559 с.
355. Cheeseman, G.W.H. Adv. Heterocyclic. Chem. / G.W.H. Adv. Cheeseman. – 1963. – V. 2. – P. 203.
356. Ridd J.H. in "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry" ed. A.R. Katritzky, Academic Press. – London, and New York, 1963. – Vol. 1.
357. Алексеев, С.Г. Электронное строение 3-замещенных 1,2,4-триазинов, протонирование, кватернизация и реакции с нуклеофилами / С.Г. Алексеев, П.А. Торгашев, М.А. Федотов, А.И. Резвухин, В.Н. Чарушин, О.Н. Чупахин // Химия гетероциклических соединений. – 1988. – № 4. – С. 525-533.

358. Chupakhin, O.N. A Simple One Pot Synthesis 1,2,4-Triazines by Using the Tandem AN-SNipso and SNHSNipso Reactions / O.N. Chupakhin, G.L. Rusinov, D.G. Beresnev, V.N. Charushin // *J. Heterocyclic Chem. (USA)*. – 2001. – vol. 38. – N 4. – P. 901-907.
359. Liu, Y. Synthesis of 1,2,4-triazine compounds / Y. Liu, X. Guo, J. Wang, P. Wu, J. Han, B. Chen, D. Tang // *Chinese Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 35. – N 8. – P. 1222-1226.
360. Kozhevnikov, D.N. *Advances in Heterocyclic Chemistry* / Ed. A.R. Katritzky. – N. Y.: Academic Press, 2002. – 82. – P. 261.
361. Singerman G.M. in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" ed. R.N. Castle, Interscience. – New York, 1972. – Vol. 27.
362. Hirsch A. and Orphanos D. *J. Heterocyclic Chem.*, 1965. – V. 2. – P. 206.
363. Armarego L.F. in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds", ed. D.J. Brown, Interscience. – New York, 1967. – Vol. 24.
364. Колчина, Г.Ю. Изучение реакционной способности шестичленных азотистых гетероциклов в электрофильно-нуклеофильных реакциях / Г.Ю. Колчина, Н.С. Мовсум-заде, А.Ю. Бахтина // *Нефтегазохимия*. – 2019. – № 1. – С. 28-34.
365. Okamoto, Y. Protein folding simulations from the first principles / Y. Okamoto, Y. Sugita, T. Y. Nagahama, A. Mitsutake, T. Nishikawa // *Annual Report of the Earth Simulator Center*. – Tokio: Institute for Molecular Science, 2005. – P. 169–170.
366. Perna, J. *Introduction to Molecular Modeling in Chemistry Education* / J. Perna, M. Aksela, S. P. Ghulam. – e-Oppe Oy, 2017. – 167 p.
367. Ramachandran, K.I. *Computational Chemistry and Molecular Modeling: Principles and Applications* / K.I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori. — Springer, 2008. – 405 p.
368. Hansen, P. *Discrete Mathematical Chemistry* / P. Hansen, P. Fowler, M. Zheng. – American Mathematical Society, 2000. – 392 p.
369. Turrell, G. *Mathematics for Chemistry* / G. Turrell. – Academic Press, 2002. – 424 p.

370. Thakk, A.J. Quantum Chemistry / A. J. Thakk. – Morgan&Claypool Publishers, 2014. – 122 p.
371. Шарутина, О.К. Введение в квантовую химию / О.К. Шарутина. – Челябинск: ЮУрГУ, 2015. – 198 с.
372. Караев, А.И. Нафталанская нефть, ее биологическое действие и лечебное применение / А.И. Караев, Р.К. Алиев, А.З. Бабаев. – М.: Изд-во АН СССР, 1959. – 87 с.
373. Гулиев, С.А. Уникальная лечебная нафталановая нефть / С.А. Гулиев. – Баку: Азернешр, 1981. – 271 с.
374. Алиев, Н.Д. Механизм терапевтического действия нафталана / Н.Д. Алиев, Д.Г. Тагдиси, Я.Д. Мамедов. – Баку: Азернешр, 1983. – 182 с.
375. Мамедалиев, Ю.Г. О химическом составе действующего начала лечебной нафталанской нефти / Ю.Г. Мамедалиев // Известия АН Азерб. ССР, 1953. – № 5. – С. 9-36.
376. Кулиев, А.М. Исследование углеводородного состава лечебной нафталанской нефти / А.М. Кулиев, А.М. Левшина, А.Н. Мурадов // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1968. – № 7. – С. 36-37.
377. Adigozalova, V.A. Composition and properties of the unique oil from Azerbaijan's Naftalan oilfield / V.A. Adigozalova, U.F. Hashimova, L.P. Polyakova // Russian Journal of General Chemistry. – 2019. – V. 89. – N 3. – С. 631-640.
378. Ашумов, Г.Г. Азербайджанские нефти / Г.Г. Ашумов // Баку: Изд-во Акад. наук АзССР, 1961. – 555 с.
379. Адигезалова, В.А. Состав и свойства уникальной нефти Нафталанского месторождения Азербайджана / В.А. Адигезалова, У.Ф. Гашимова, Л.П. Полякова // Российский химический журнал. – 2016. – Т. 60. – № 5-6. – С. 100-109.
380. Мурадов, А.Н. Химический состав лечебной Нафталанской нефти / А.Н. Мурадов, А.В. Анисимов // Вест. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 2006. – Т. 47. – № 3. – С. 226-229.

381. Alizadeh, A.E. Analysis of naphthalene oil fractions by gas chromatography by mass spectroscopy / A.E. Alizadeh, V.M. Abbasov, S.Y. Hajiyeva, G.A. Najafova, P. Azizova // *Journal of Chemical Problems*, 2014. – P. 247-258.

382. Спектрально-аналитическое исследование нафталанской нефти и разработка технологии низкотемпературной адсорбентной очистки: Автореф. дис. / Арзу Элбрус кызы Ализаде. НАН Азербайджана, Ин-т нефтехим. процессов им. Ю.Г. Мамедалиева. – Баку, 2016. – 23 с.

383. Trejo, F. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes / F. Trejo, G. Centeno, J. Ancheyta // *Fuel*. – 2004. – Vol. 83. – N 16. – P. 2169-2175.

384. Мурадов, А.Н. Исследование химического состава лечебной Нафталанской нефти / А.Н. Мурадов // *Научные достижения биологии, химии, физики: сб. ст. по матер. VI междунар. науч.-практ. конф.* Новосибирск: СибАК, 2012. – С. 58.

385. Мехдиев, Д.И. Бальнеологические свойства Нафталанской нефти / Д.И. Мехдиев, С.И. Джафаров, В.А. Адигезалова, Э.М. Мовсумзаде. – М.: Медицина. – 2002. – 255 с.

386. Бабаев, Ф.Р. О составе уникальной нефти месторождения Нафталан / Ф.Р. Бабаев, Г.С. Мартынова, С.Г. Мамедова и др. // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*. – 2015. – № 3. – С. 36-42.

387. Бабаев, Ф.Р. Особенности нефти месторождения Нафталан / Ф.Р. Бабаев, Г.С. Мартынова, С.Г. Мамедова и др. // *Геология нефти и газа*. – 2017. – № 2. – С. 71-75.

388. Адигезалова, В.А. Ранний этап физико-химических исследований Нафталанской нефти / В.А. Адигезалова, У.Ф. Гашимова, Л.П. Полякова // *Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья*. – 2016. – № 2. – С. 55-64.

389. Адигезалова, В.А. Уникальная нефть Нафталанского месторождения Азербайджана. II. Изучение биологических свойств Нафталанской нефти и ее

действие на организм / В.А. Адигезалова, У.Ф. Гашимова // История и педагогика естествознания. – 2016. – № 3. – С. 39-45.

390. Гашимова, У.Ф. Характеристика насыщенных углеводородов, выделенных из различных видов нефти верхнего отдела Нафталанского месторождения / У.Ф. Гашимова, В.А. Адигезалова // Нефтегазохимия. – 2016. – № 4. – С. 67-71.

391. Адамян, Л.К. К вопросу об использовании нафталанской нефти / Л.К. Адамян // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 1939. – № 7. – С. 73.

392. Адамян, Л.К. Нафталан, его свойство и применение / Л.К. Адамян. – Баку: Изд-во Акад. наук СССР, Азерб. филиал, 1942. – 56 с.

393. Адамян, Л.К. Нафталан / Л.К. Адамян. – Баку: Изд-во Акад. наук СССР, Азерб. филиал, 1939. – 55 с.

394. Адигезалова, В.А. Ранний этап физико-химических исследований Нафталанской нефти / В.А. Адигезалова, У.Ф. Гашимова, Л.П. Полякова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – М., 2016. – № 2. – С. 55-64.

395. Адигезалова, В.А. Состав и свойства уникальной нефти Нафталанского месторождения Азербайджана / В.А. Адигезалова, У.Ф. Гашимова, Л.П. Полякова // Рос. хим. жур. Иваново: Иван. гос. хим.-техн. ун-т, 2016. – Т. 60. – № 5-6. – С. 100-109.

396. Kolchina, G.Yu. Investigation of the properties of Naftalan oil biomarkers' structure and revealing the features of its biological effect / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, V.A. Adigezalova // DGМК Tagungsbericht. – 2017. – P. 241-245.

397. Kolchina, G.Yu. Theoretical and experimental study of the reactivity of Naftalan petroleum biomarkers / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade, V.A. Adigezalova, O.Yu. Poletaeva // DGМК Tagungsbericht. – 2018. – P. 177-182.

398. Гашимова, У.Ф. Характеристика насыщенных углеводородов, выделенных из различных видов нефти верхнего отдела Нафталанского

месторождения / У.Ф. Гашимова, В.А. Адигезалова // Нефтегазохимия. – М., 2016. – № 4. – С. 67-71.

399. Гулиев, С.А. Уникальная лечебная нафталановая нефть / С.А. Гулиев Баку: Азернешр, 1981. – 271 с.

400. Мурадов, А. Н. Химический состав лечебной Нафталанской нефти / А.Н. Мурадов, А.В. Анисимов // Вестн. Моск. Ун-та. – Сер. 2. Химия. – 2006. – Т. 47. – № 3. – С. 226-229.

401. Kolchina, G.Yu. Comparative features of structure and properties of biomarkers Naphthalan petroleum / G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade // ChemChemTech. – 2020. – V. 63. – N 7. – P. 82-87.

402. Karimov, O.Kh. A study of reactivity of model compounds of lignin biopolymer / O.Kh. Karimov, G.Yu. Kolchina, E.M. Movsumzade // Solid State Phenomena, 2021. – V. 316. – P. 75–80.

403. Тептерева, Г.А., Renewable Natural Raw Materials. Structure, Properties, Application Prospects | Возобновляемые Природные Сырьевые Ресурсы, Строение, Свойства, Перспективы Применения / С.И. Пахомов, М.П. Егоров, Э.М. Мовсумзаде, Берлин А.А., Баулин О.А., Колчина Г.Ю., и др. / ChemChemTech, 2021. – V. 64. – N 9. – P. 5-122.

404. Колчина, Г.Ю. Гетероатомные модификаторы в процессах адсорбции и мембранной диффузии / Г.А. Тептерева, О.Х. Каримов, Е.В. Чуйко, Э.Х. Каримов, Э.М. Мовсумзаде, М.Е. Логинова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2022. – Т. 65. – № 6. – С. 12-19.

405. Брауде, Р.С. Нафталанская нефть и нафталан / Р.С. Брауде // Фельдшер. 1938. – № 10. – С. 29.

406. Великовский, А.С. Нафталанская нефть / А.С. Великовский, А.Н. Саранчик // Нефтяное хозяйство. – 1935. – № 3. – С. 71–74.

407. Исаченко, Б.Л. Бактериологическое исследование нафталана / Б.Л. Исаченко // Тез. 1-й Респ. конф. по нафталану. – Баку, 1939. – С. 72–73.

408. Кулиев, А.М. Исследование нафталанской нефти: Сб. трудов ИХП АН Аз. ССР. / А.М. Кулиев, А.М. Левшина, А.А. Атальян, А.Н. Мурадов. – Баку: Изд-во «Елм», 1970. – 263 с.

409. Кулиев, А.М. Исследование углеводородного состава лечебной нафталанской нефти / А.М. Кулиев, А.М. Левшина, А.Н. Мурадов // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 1968. – № 7. – С. 36-37.

410. Kolchina, G.Yu. Indices of Reactivity of Biomarkers of Naphthalan Oil / G.Yu. Kolchina, V.A. Adigozalova, E.M. Movsumzade // DGMK Tagungsbericht. – 2019. – P. 179-184.

411. Колчина, Г.Ю. Расчеты и определение параметров составляющих нафталанских нефтей и установление их состояния и предположительных активностей / Г.Ю. Колчина, А.Ю. Бахтина, М.М. Мовсумзаде, М.Е. Логинова // Нефтегазохимия. – 2022. – № 1-2. – С. 30-35.

412. Pharmaexpert predictive services. URL: <http://www.pharmaexpert.ru/>

413. Караев, А.И. К вопросу о механизме действия нафталана. Первое сообщение о влиянии нафталана на анафилаксию / А.И. Караев, А.А. Геодаков // Азербайджанский медицинский журнал. – 1939. – № 3. – С. 108–113.

414. Кириллова, О.В. Определение общих закономерностей в химической структуре антигистаминных препаратов и их влияние на свойства / О.В. Кириллова, А.С. Беляева, Г.Ю. Колчина, Н.В. Жаренникова, И.И. Сафиуллина, Н.Е. Лопатинская, Э.М. Мовсумзаде // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. – № 3. – С. 94-99.

415. Кириллова, О.В. Анализ корреляции строения и свойств антигистаминных препаратов / О.В. Кириллова, А.С. Беляева, Г.Ю. Колчина, Н.В. Жаренникова, И.И. Сафиуллина, Н.Е. Лопатинская, Э.М. Мовсумзаде // Башкирский химический журнал. – 2017. – Т. 24. – № 1. – С. 73-81.

416. Колчина, Г.Ю. Изучение структурных особенностей и термодинамических параметров целлюлозы и некоторых ее производных / Г.Ю. Колчина, О.Х. Каримов, И.А. Четвертнева, Г.А. Тептерева, Э.М. Мовсумзаде, Э.Х.

Каримов // Промышленное производство и использование эластомеров. – 2019. – № 4. – С. 17-21.

417. Каримов, О.Х. Исследование реакционной способности производных оксикоричного спирта – модельных соединений лигнина / О.Х. Каримов, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т. 61. – № 1. – С. 33-39.

418. Каримов, О.Х. Строение и реакционная способность растительных антиоксидантов на основе оксикоричных кислот / О.Х. Каримов, Г.Ю. Колчина, Г.А. Тептерева, И.А. Четвертнева, Э.Х. Каримов // Нефтегазохимия. – 2020. - № 2. – С. 22-25.

419. Полетаева, О.Ю. Развитие нефтяной промышленности Ирана и ее современное состояние / О.Ю. Полетаева, Э.Э. Мамедьяров, Г.Ю. Колчина, Э.М. Мовсумзаде // История и педагогика естествознания. – 2019. – № 2. – С. 30-35.

420. Кулиев А. Нафталан как десенсибилизирующий фактор / В кн.: Нафталан при внутренних болезнях. – Баку, 1941. – С. 391–401.

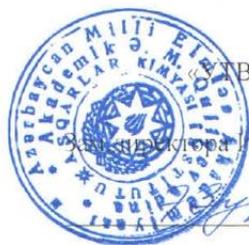
421. Мовсумзаде, Э.М. Основные составляющие инженерного образования – гуманитаризация и математизация / Э.М. Мовсумзаде, Г.Ю. Колчина, Л.А. Пушина, В.Д. Любимова, С.Ю. Черноглазкин, С.Н. Гусейнова, Е.В. Чуйко, Т.А. Исаева, В.С. Селезнев // История и педагогика естествознания. – 2021. – № 1-2. – С. 76-82.

422. Ахтямов, Э.К. Математическое выражение закономерностей и объяснений ряда предметов и дисциплин инженерного образования / Э.К. Ахтямов, Э.М. Мовсумзаде, С.И. Пахомов, Н.Ч. Мовсумзаде, Л.А. Пушина, В.С. Селезнев, В.Д. Любимова, К.И. Кобраков, Г.Ю. Колчина // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2021. – № 2-3. – С. 89-95.

423. Кулиев, А.Х. Нафталан и методика его лечебного применения / А.Х. Кулиев // Азерб. науч.-исслед. ин-т курортологии и физ. методов лечения им. С.М. Кирова. – Баку: Азернешр, 1973. – 38 с.

424. Талыблы, А.Г. Исследование экосистемы лечебной нефти Нафталанского месторождения как среды обитания микроорганизмов / А.Г. Талыблы, В.А. Адигезалова // Нефтегазохимия. – 2018. – № 4. – С. 22-26.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1



«ТВЕРЖДАЮ»

Зав. кафедрой ИХП НАН Азербайджана

Э.А.Зульфугаров

«12» 09 2018 г.

А К Т

**испытаний антимикробных свойств некоторых азометиновых производных
(Шиффофых оснований) ароматических альдегидов и их комплексов с солями
переходных металлов**

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники Института химии присадок им.акад.А.Кулиева НАН Азербайджана, в.н.с.Бабаев Э.Р., н.с. Султанова С.А. и Солтанова З.Г. составили настоящий акт испытаний антимикробных свойств некоторых азометиновых производных (Шиффофых оснований) ароматических альдегидов с аминами и их комплексов с солями переходных металлов.

Работа проведена совместно с сотрудниками УГНТУ: Мухамедзянов И.З., Леонтьев А.Ю., Колчина Г.Ю., Хасанов И.И., Полетаева О.Ю., Каримов Э.Х., Бахтина А.Ю., Тухватулина Р.А. и Е.А.Логинова.

Для предварительной оценки эффективности действия, исследуемые соединения были испытаны в качестве антимикробных присадок к смазочному маслу М-8. Для сравнения был использован пентахлорфенолят натрия, широко применяемый в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам. В качестве контроля служило масло М-8.

Антимикробную эффективность исследуемых образцов определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052-88 и ГОСТ 9.082-74 с использованием следующих микроорганизмов:

Бактерии: *Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*;

Грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium-resinae*, *Penicillium chrosegenum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*;

Дрожжевые: *Candida tropicalis*.

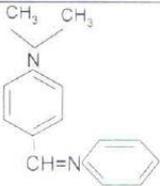
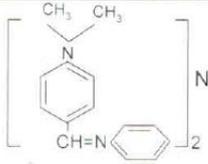
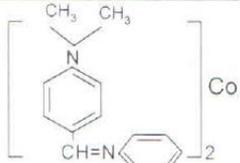
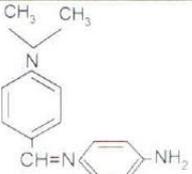
Для выращивания бактериальных культур был использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов и дрожжей – сусло-агар (СА).

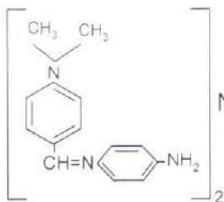
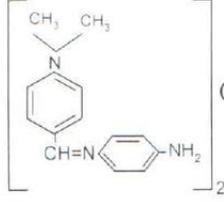
Исследуемые соединения и эталон были добавлены к смазочному маслу М-8 в массовых (1,0 и 0,25 %) процентах.

Испытания были проведены следующим образом: в чашки Петри наливали питательную среду в количестве 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили на поверхности питательной среды. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые добавляли 0,3-0,5 мл исследуемых образцов с указанными соединениями. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали в течение 2 суток при использовании бактерий и 3-4 сутки для грибов и дрожжей при температуре $29 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Эффективность антимикробного действия соединений определяли по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов, вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие. Само масло не обладает биостойкостью.

Таблица. Антимикробные свойства соединений

Соединения	Концентрация, %	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		Смесь бактерий на среде (МПА)	Смесь грибов на среде (СА)
1. 	1.0 0.5 0.25	3.3 - 3.5 2.8 - 3.0 1.6 - 1.4	2.6 - 2.6 2.4 - 2.2 1.7 - 1.7
2. 	1.0 0.5 0.25	3.5 - 3.5 2.9 - 3.2 1.4 - 1.5	1.4 - 1.6 1.2 - 1.2 1.0 - 1.0
3. 	1.0 0.5 0.25	3.0 - 3.2 2.6 - 2.8 0.2 - 0.5	1.3 - 1.3 1.0 - 1.0 0.8 - 0.8
4. 	1.0 0.5 0.25	3.0 - 3.2 2.0 - 2.5 1.6 - 1.4	1.4 - 1.6 1.2 - 1.2 1.7 - 1.7
5. 	1.0 0.5 0.25	3.3 - 3.5 2.6 - 3.0 1.4 - 1.4	1.6 - 1.6 1.2 - 1.2 1.0 - 1.0

6.		1,0 0,5 0,25	2,6 - 2,7 2,2 - 2,2 1,0 - 1,5	1,0 - 1,2 0,8 - 0,8 + +
7.		1,0 0,5 0,25	2,4 - 2,6 1,9 - 2,0 0,8 - 0,8	1,0 - 1,0 0,8 - 0,8 + +
	Пентахлорфенолят натрия (эталон)	1,0 0,5 0,25	1,3 0,7 +	1,4 0,8 +
	Масло М-8	-	+ +	+ +

+ + сплошной рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри

Результаты испытаний приведены в таблице, где также представлены аналогичные показатели для биоцида – пентахлорфенолята натрия.

Из анализа таблицы следует, что исследуемые соединения обладают эффективными бактерицидными и фунгицидными свойствами и превосходят приведенный эталон. Наличие в составе молекул соединений переходных металлов (Co, Cu, Ni) способствует улучшению их антимикробных свойств. Наиболее эффективными бактерицидными свойствами обладают комплексы Cu^{2+} и Ni^{2+} .

Научный сотрудник лаборатории



Султанова С.А.

Ведущий научный сотрудник



Солтанова З.Г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2



А К Т

**испытаний антимикробных свойств некоторых полимерных соединений
на основе стирольных систем**

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники Института химии присадок им.акад.А.Кулиева НАН Азербайджана, в.н.с.Бабаев Э.Р., н.с. Султанова С.А. и в.н.с Солтанова З.Г. составили настоящий акт испытаний антимикробных свойств представленных для испытаний некоторых полимерных соединений.

Работа проведена совместно с сотрудниками УГНТУ: Мухамедзянов И.З., Леонтьев А.Ю., Колчина Г.Ю., Хасанов И.И., Полетаева О.Ю. и Каримов Э.Х., Гусейнова С.Н.

Для предварительной оценки эффективности действия, исследуемые соединения были испытаны в качестве антимикробных присадок. Для сравнения был использован пентахлорфенолят натрия, широко применяемый в качестве антимикробной присадки.

Антимикробную эффективность исследуемых образцов определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.049-75 с использованием следующих тест культур микроорганизмов:

Бактерии: *Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*;

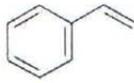
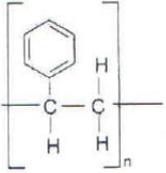
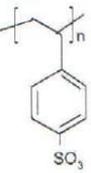
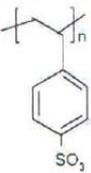
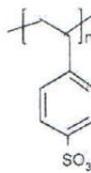
Грибы: *Aspergillus niger*, *Penicillium chrosegenum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viridi*.

Для выращивания бактериальных культур был использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов– сусло-агар (СА).

Испытания проведены следующим образом; в чашки Петри наливали питательную среду в количестве 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили на поверхности питательной среды. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые помещали исследуемые образцы полимеров, затем образцы орошали водной суспензией спор грибов и бактерий путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали в течение 2-х суток при использовании бактерий и 7 суток для грибов и дрожжей при температуре $29 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 90%.

Эффективность антимикробного действия соединений определяли по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов, вокруг лунки с присадкой и без нее; чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие.

Таблица. Антимикробные свойства соединений

	Соединения	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		Смесь бактерий на среде (МПА)	Смесь грибов на среде (СА)
1	 стирол	++	++
2	 полистирол	++	++
3	 сульфированный полистирол	3.0-3.2	++
4	 сульфированный полистирол, пористый	3.0-3.0	++
5	 сульфированный полистирол с полиэтиленом	3.5-3.5	++
6	Контроль (суспензия микроорганизмов)	+++	+++

- + сплошной рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри

Из анализа таблицы следует, что исследуемые соединения обладают эффективными бактерицидными свойствами.

Научный сотрудник лаборатории



Султанова С.А.

Ведущий научный сотрудник



Солтанова З.Г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3



«ИЗДАЮ»

Институт химии ИХП НАН Азербайджана

Э.А.Зульфугаров

« 20 »

11

2018 г.

А К Т

испытаний антимикробных свойств некоторых ацеталей

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники Института химии присадок им.акад.А.Кулиева НАН Азербайджана, в.н.с.Бабаев Э.Р., н.с. Султанова С.А. и Солтанова З.Г. составили настоящий акт испытаний антимикробных свойств некоторых ацеталей.

Работа проведена совместно с сотрудниками УГНТУ: Мухамедзянов И.З., Леонтьев А.Ю., Колчина Г.Ю., Хасанов И.И., Полетаева О.Ю., Бахтина А.Ю. и Тухватулина Р.А.

Для предварительной оценки эффективности действия, исследуемые соединения были испытаны в качестве антимикробных присадок к смазочному маслу М-8. Для сравнения был использован пентахлорфенолят натрия, широко применяемый в качестве антимикробной присадки к смазочным маслам. В качестве контроля служило масло М-8.

Антимикробную эффективность исследуемых образцов определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.052-88 и ГОСТ 9.082-74 с использованием следующих микроорганизмов:

Бактерии: *Mycobacterium lacticolum*, *Pseudomonas aeruginosa*;

Грибы: *Aspergillus niger*, *Cladosporium-resinae*, *Penicillium chrosegemum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viride*;

Дрожжевые: *Candida tropicalis*.

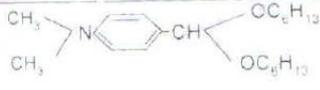
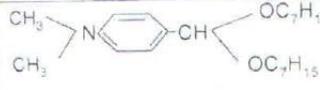
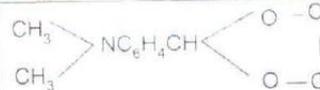
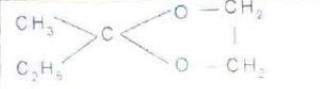
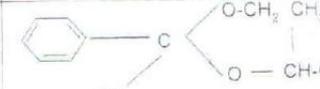
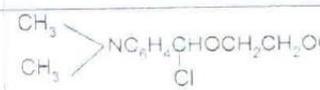
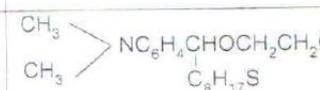
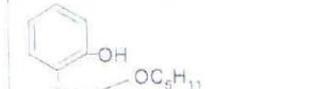
Для выращивания бактериальных культур был использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов и дрожжей – суело-агар (СА).

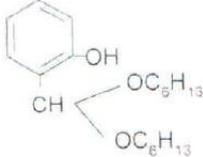
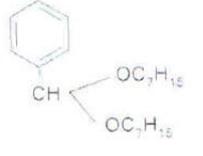
Исследуемые соединения и эталон были добавлены к смазочному маслу М-8 в массовых (1,0 и 0,25 %) процентах.

Испытания были проведены следующим образом: в чашки Петри наливали питательную среду в количестве 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили на поверхности питательной среды. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые добавляли 0,3-0,5 мл исследуемых образцов с указанными соединениями. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали в течение 2 суток при использовании бактерий и 3-4 суток для грибов и дрожжей при температуре $29 \pm 2^\circ\text{C}$.

Эффективность антимикробного действия соединений определяли по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов, вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие. Само масло не обладает биостойкостью.

Таблица. Антимикробные свойства соединений

	Соединения	Концентрация, %	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
			Смесь бактерий на среде (МПА)	Смесь грибов на среде (СА)
1		1,0	1,1-1,2	1,4-1,4
		0,5	1,0-1,0	1,0-1,2
		0,25	+ +	0,8-1,0
2		1,0	1,6-1,6	1,2-1,2
		0,5	1,3-1,4	1,1-1,1
		0,25	1,1-1,1	+ +
3		1,0	1,2-1,4	3,3-3,5
		0,5	1,1-1,2	3,0-3,2
		0,25	0,8-0,8	2,0-2,1
4		1,0	1,2-1,2	1,0-1,0
		0,5	1,0-1,0	0,8-0,8
		0,25	+ +	+ +
5		1,0	1,4-1,5	1,2-1,3
		0,5	1,1-1,2	1,0-1,1
		0,25	1,0-1,0	0,8-1,0
6		1,0	1,4-1,6	2,4-2,5
		0,5	1,2-1,3	1,8-2,0
		0,25	1,1-1,1	1,0-1,1
7		1,0	2,5-2,6	3,2-3,4
		0,5	1,8-2,0	2,8-3,0
		0,25	1,5-1,6	1,9-2,0
8		1,0	1,2-1,4	1,0-1,1
		0,5	1,0-1,0	0,8-1,0
		0,25	+ +	+ +

9		1.0	1,3-1,3	1,1-1,2
		0,5	1,1-1,1	1,0-1,0
		0,25	+	+
10		1.0	1,2-1,3	+
		0,5	1,1-1,2	+
		0,25	+	+
Пентахлорфенолят натрия (эталон)		1.0	1,3	1,4
		0,5	0,7	0,8
		0,25	+	+
Масло М-8		-	+	+

+ + сплошной рост микроорганизмов вокруг точки в чашке Петри

Результаты испытаний приведены в таблице, где также представлены аналогичные показатели для биоцида – пентахлорфенолята натрия.

Из анализа таблицы следует, что исследуемые соединения обладают эффективными бактерицидными и фунгицидными свойствами и превосходят приведенный эталон. Образцы: циклический ацеталь N,N –диметиламинобензальдегида и этиленгликоля (3), α -хлор- α -фенилметилловый эфир моноацетата этиленгликоля (6) проявляют как бактерицидные, так и фунгицидные свойства, однако как фунгициды они более эффективны. Наибольшей бактерицидной и фунгицидной эффективностью обладает α -октилтиофенилметилловый эфир моноацетата этиленгликоля (7).

Научный сотрудник лаборатории

Султанова С.А.

Султанова С.А.

Ведущий научный сотрудник

Султанова З.Г.

Султанова З.Г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4



«ТВЕРЖДАЮ»

Института химии на базе ИХП НАН Азербайджана

проф. М.М.Мовсумзаде

«22» 04 2019 г.

А К Т

испытаний антимикробных свойств некоторых полимерных соединений на основе стирольных систем

Мы, нижеподписавшиеся сотрудники Института химии присадок им.акад.А.Кулиева НАН Азербайджана, в.н.с.Бабаев Э.Р., н.с. Султанова С.А. и в.н.с Солтанова З.Г. составили настоящий акт испытаний антимикробных свойств представленных для испытаний некоторых полимерных соединений.

Работа проведена совместно с сотрудниками УГНТУ: Мухамедзянов И.З., Леонтьев А.Ю., Колчина Г.Ю., Хасанов И.И., Полетаева О.Ю., Каримов Э.Х. и Гусейнова С.М.

Для предварительной оценки эффективности действия, исследуемые соединения были испытаны в качестве антимикробных присадок. Для сравнения был использован пентахлорфенолят натрия, широко применяемый в качестве антимикробной присадки.

Антимикробную эффективность исследуемых образцов определяли методом зональной диффузии по ГОСТ 9.049-75 с использованием следующих тест культур микроорганизмов:

Бактерии: *Mycobacterium lacticolium*, *Pseudomonas aeruginosa*;

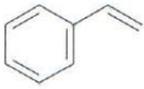
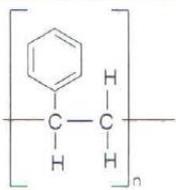
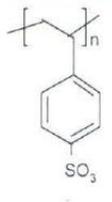
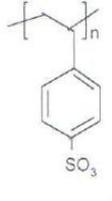
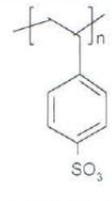
Грибы: *Aspergillus niger*, *Penicillium chroosegenum*, *Chaetomium globosum*, *Trichoderma viridi*.

Для выращивания бактериальных культур был использован мясопептонный агар (МПА), а для грибов – сусло-агар (СА).

Испытания проведены следующим образом: в чашки Петри наливали питательную среду в количестве 20-25 мл и дали ей застыть. Посев микроорганизмов проводили на поверхности питательной среды. Затем на поверхности среды при помощи стерильного сверла диаметром 10 мм были сделаны лунки глубиной 4-5 мм, в которые помещали исследуемые образцы полимеров, затем образцы орошали водной суспензией спор грибов и бактерий путем равномерного нанесения ее с помощью пульверизатора. Далее чашки Петри помещали в термостат и выдерживали в течение 2-х суток при использовании бактерий и 7 суток для грибов и дрожжей при температуре $29 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 90%.

Эффективность антимикробного действия соединений определяли по величине диаметра зоны угнетения роста микроорганизмов, вокруг лунки с присадкой и без нее: чем она больше, тем эффективнее антимикробное действие.

Таблица. Антимикробные свойства соединений

	Соединения	Диаметр зоны угнетения роста микроорганизмов, см	
		Смесь бактерий на среде (МПА)	Смесь грибов на среде (СА)
1	 стирол	++	++
2	 полистирол	++	++
3	 сульфированный полистирол	3.0-3.2	++
4	 сульфированный полистирол, пористый	3.0-3.0	++
5	 сульфированный полистирол с полиэтиленом	3.5-3.5	++
6	Контроль (суспензия микроорганизмов)	+++	+++

++ сплошной рост микроорганизмов вокруг лунки в чашке Петри

Из анализа таблицы следует, что исследуемые соединения обладают эффективными бактерицидными свойствами.

Научный сотрудник лаборатории



Султанова С.А.

Ведущий научный сотрудник



Солтанова З.Г.

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Йуаплылығы сикләнгән йәмғиәте
Производство–Коммерция Фирмаһы
"Полипласт"

ЙОО ПКФ "Полипласт", Водлаженко урамы 1, оф 32
Стерлитамак ҡалаһы, Башҡортостан Республикаһы, Рәсәй,
453124
e-mail: info@kntplast.ru; тел: 8 (3472) 14-51-40, 94-30-80
ИНН 0268043304, КПП 026801001,
ОГРН1060268027380, ОКПО 97968441
www.kntplast.ru



Общество с ограниченной ответственностью
Производственно–Коммерческая Фирма
«Полипласт»

ООО ПКФ «Полипласт», ул. Водлаженко 1, оф 32,
г. Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия, 453124
e-mail: info@kntplast.ru; тел: 8 (3472) 14-51-40, 94-30-80
ИНН 0268043304, КПП 026801001,
ОГРН1060268027380, ОКПО 97968441
www.kntplast.ru

Система менеджмента качества соответствует требованиям ISO 9001:2015

Исх. № 688 от 12.09.2022 г

СПРАВКА

о промышленном внедрении научно-технических результатов
диссертационной работы Колчиной Галины Юрьевны

Научно-технические результаты диссертационной работы Колчиной Галины Юрьевны на тему «Закономерности «структура-свойство» для анализа функциональных свойств S,N,O-гетероорганических систем», представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 1.4.3. – «Органическая химия», в области использования антиоксидантов внедрены в производстве полимерных материалов для медицинской, автомобильной и строительной отраслей.

Научные результаты по анализу структур S,N,O-гетероорганических систем успешно применяются в Научном центре ООО ПКФ «Полипласт» при прогнозировании свойств модификаторов и добавок к композиционным полимерным материалам.

Генеральный директор



Мирошниченко Р.Н.



Товарный знак (Свидетельство Роспатента №58697)

Почтовый адрес: 453100, г. Стерлитамак, ул. Водлаженко, 1, оф 32.
Производство: 453203, Россия, РБ, г. Ишимбай, ул. Левый берег, 36 тел. 8 (3472) 14-51-40

